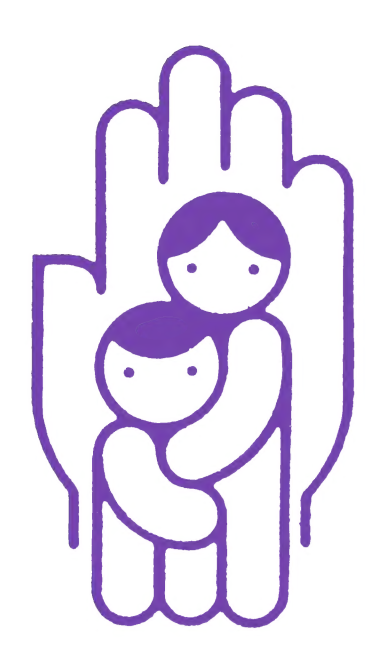
ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА



ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА





ДОРОГОЙ
ЧИТАТЕЛЬ!

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПЕДАГОГИКА», ВЫПУСТИВШЕЕ ЭТУ КНИГУ, И СОВЕТСКИЙ ДЕТСКИЙ ФОНД ИМЕНИ В. И. ЛЕНИНА ПРЕДЛАГАЮТ ВАМ СТАТЬ УЧАСТНИКОМ ДОБРОГО ДЕЛА — ВНЕСТИ СВОЙ ВЗНОС В ПОМОЩЬ СИРОТАМ И ДЕТЯМ, ОСТАВШИМСЯ БЕЗ РОДИТЕЛЬСКОЙ ЗАБОТЫ, МАЛЕНЬКИМ ИНВАЛИДАМ, КАЖДОМУ РЕБЕНКУ, КОТОРЫЙ НУЖДАЕТСЯ В ОСОБОЙ ПОМОЩИ ОБЩЕСТВА, А ЗНАЧИТ, КАЖДОМУ ИЗ НАС.

ЦЕНА НА ЭТУ КНИГУ УСТАНОВЛЕНА С НАДБАВКОЙ (60 КОП.), КОТОРАЯ БУДЕТ ПЕРЕВЕДЕНА НА КОНКРЕТНЫЕ ЦЕЛИ ДЕТСКОГО ФОНДА. ИНФОРМАЦИЮ О ТОМ, КУДА ИМЕННО БУДУТ НАПРАВЛЕНЫ ЭТИ СРЕДСТВА, ФОНД ОБЯЗУЕТСЯ ПУБЛИКОВАТЬ В ПЕЧАТИ.

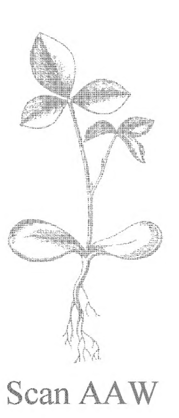
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПЕДАГОГИКА»
СОВЕТСКИЙ ДЕТСКИЙ ФОНД
ИМЕНИ В. И. ЛЕНИНА

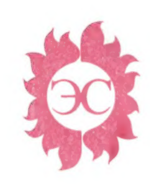
4 руб.

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА



МОСКВА
«ПЕДАГОГИКА»
1990





Составители:
КРИЦМАН В. А.
СТАНЦО В. В.

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА

ДЛЯ
СРЕДНЕГО И СТАРШЕГО
ШКОЛЬНОГО
ВОЗРАСТА

ББК 24я2
Э68

Рецензент
член-корреспондент АН СССР
Рафиков С. Р.

Ведущий редактор
Минина Т. П.

Энциклопедический словарь юного химика/Сост.
Э 68 В. А. Крицман, В. В. Станцо.— 2-е изд., испр.— М.:
Педагогика, 1990.— 320 с.: ил.
ISBN 5-7155-0292-6

Словарь раскрывает основные понятия химической науки, рассказывает об истории ее развития на протяжении веков, о большом значении химии для современной хозяйственной деятельности человечества, о той важной роли, которую химия играет в ускорении научно-технического прогресса в нашей стране. В книге рассказывается о жизни и деятельности выдающихся ученых, внесших значительный вклад в развитие химической науки.

Читатели познакомятся с важнейшими химическими профессиями и узнают, где можно их приобрести, а также найдут практические рекомендации о проведении интересных химических опытов.

Издание иллюстрировано цветными рисунками, фотографиями и схемами.

1-е издание выпущено в 1982 г.

Для школьников среднего и старшего возраста.

Издается по предложению книготорговых организаций.

Э $\frac{4306000000(4802060000)-014}{005(01)-90}$ 96—90 **ББК 24я2**
ISBN 5-7155-0292-6

К НАШИМ ЧИТАТЕЛЯМ

Несколько лет назад вышло в свет первое издание Энциклопедического словаря юного химика. Оно привлекло внимание учащихся тем, что в нем в доступной, но вместе с тем строгой научной форме были изложены сведения по довольно широкому кругу вопросов химической науки.

Работая над вторым изданием, авторы словаря внесли некоторые коррективы, вытекающие из современного развития химии, несколько расширили материал об отдельных веществах, имеющих важное значение. В словаре дается новый список рекомендательной литературы для тех, кто хочет глубже вникнуть в те или иные разделы науки. Следует иметь в виду, что любая энциклопедия носит справочный характер, более глубокое познание достигается изучением специальной литературы. Цель настоящей книги — познакомить читателей с основными химическими понятиями, вызвать у них стремление к их более основательному изучению.

Химия многое делает непосредственно для человека. Принцип гуманизации — знамение нашего времени. Химическая наука и базирующиеся на ней отрасли промышленности дают благодатные возможности для улучшения жизни людей. Важное значение химии в современной жизни становится очевидным, если вспомнить, что она помогает людям беречь здоровье, поставляя все более действенные лекарства, лучше питаться, способствуя повышению урожайности сельскохозяйственных культур, защите растений от вредителей, хорошо одеваться, участвуя в изготовлении синтетических добротных и красивых тканей. Химическая технология представляет собой одну из основ современного производства. Все более глубокое проникновение химической науки в законы взаимодействия веществ обещает новые открытия на благо людей.

Но при этом нельзя забывать, что работа с химическими веществами, касается ли это их синтеза, исследования или применения, требует разумной осторожности. Известно, что для обеспечения хороших урожаев необходимо использовать удобрения. В то же время их чрезмерное применение приводит к нежелательным последствиям. Так, повышенное содержание нитратов в овощах делает их вредными для здоровья человека. Использование пестицидов — веществ, предназначенных для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, позволяет сохранить миллионы тонн продукции. Но использовать их также следует осторожно, тщательно отбирать препараты. С минеральными удобрениями и пестицидами имеет дело практически все сельское население. От его химической грамотности, по существу, зависит успех дела. Ныне основами химической науки необходимо овладевать всем. Ведь неумелое применение химических препаратов может стать не благом для человека, а источником беды. В отдельных статьях словаря обращается внимание на это очень важное обстоятельство.

Велико познавательное значение химии. Нельзя считать себя образованным человеком, если не заложить в свое сознание основные закономерности развития материального мира. Химия играет большую роль в познании этих закономерностей, и жизнь каждодневно приносит новую научную информацию. Всю ее держать в памяти невозможно, но основные понятия и законы должны быть хорошо усвоены. Они — прожектор в мире гипотез, фактов, наблюдений. Надо научиться ориентироваться в непрерывно растущем потоке информации. И достичь этого можно в том случае, если

уяснить смысл основных понятий, законов и теорий науки, и в частности овладеть специфическим химическим языком. В этом кроме школьных учебников вам поможет Энциклопедический словарь юного химика.

Человек постоянно стремится познать самого себя и окружающий его мир. Представляют большой интерес процессы, обусловливающие возникновение и развитие жизни, или химия жизни, как ее иногда называют. Как функционирует саморегулируемая система микробного, растительного или животного происхождения, иначе говоря, живой организм? Можно ли вмешаться в нее? Как именно это сделать, каковы будут последствия? Ученые работают над решением этих важных вопросов.

Наука справедливо утверждает, что биологическая форма движения материи более высокая по сравнению с химической. В то же время все изменения живой субстанции обусловлены химическими и физическими процессами, протекающими в ней. Разумеется, нельзя сводить явления жизни только к этим процессам; в саморегулируемой системе бесконечного множества последовательных реакций возникает новое качество. И познать его немыслимо без изучения протекающих в организме химических реакций. В наши дни бурно развиваются такие отрасли химической науки, как биохимия, биоорганическая химия, химическая энзимология, изучающая роль ферментов в биохимических реакциях, и др. На базе химии исследуются такие важнейшие свойства живого организма, как наследственность, иммунитет. Результаты этих исследований не только имеют общепознавательное значение, но и содержат необходимые практические выводы. Химия производит в биологии поистине революционные изменения.

Мне посчастливилось входить в науку под руководством замечательного ученого — академика Н. Д. Зелинского. Своим ученикам он говорил: «...умейте задавать вопросы природе, стремитесь понять ее». То же самое хочется пожелать и вам, юным читателям словаря.

Познакомьтесь со статьями биолого-химического профиля. Может быть, вас заинтересует эта область химии. В наше время уделяется большое внимание и экологии; проблема взаимодействия химии и природы — одна из наиболее актуальных. Природа едина. Химия — такая наука, которая, проникая в другие области знания, как бы связывает их в единый комплекс великой науки о природе.

В энциклопедическом словаре вы почерпнете сведения о выдающихся ученых — творцах науки, посвятивших свою жизнь исследованиям в области химии и достигших выдающихся результатов. В химии, как и в любой другой науке, успех приходит к пытливым, трудолюбивым, сосредоточенным. Сведения об ученых-химиках вы найдете не в отдельном разделе, а рядом со статьями, посвященными конкретным вопросам химической науки.

Статьи, раскрывающие основные химические понятия, расположены в алфавитном порядке. Чтобы сократить время на поиски нужной вам статьи, пользуйтесь алфавитным указателем, помещенным в конце словаря. Если слова в тексте набраны *курсивом*, значит, в книге имеется отдельная статья с таким названием.

Всего в словаре более 270 статей по основным разделам общей, неорганической, органической, физической химии, химической технологии, а также более 40 статей о жизни и творческой деятельности выдающихся ученых-химиков.

В книге описаны интересные химические опыты, которые можно выполнить самостоятельно в школьной лаборатории или даже дома.

Словарь, как мы надеемся, поможет школьникам при изучении химии в школе, при чтении научно-популярной литературы и статей по химии в периодических изданиях.

Авторы книги стремились привести побольше новых интересных фактов, рассказать о важнейших химических открытиях последнего времени, осветить практическое значение химии, напомнить о необходимости соблюдения техники безопасности при проведении химических экспериментов.

В период перестройки в школе идет интенсивный процесс совершенствования обучения и воспитания юных граждан с целью формирования людей знающих, пытливых, жаждущих трудиться на благо Родины. Хочется надеяться, что и наш словарь внесет свой вклад в это благородное дело.

М. А. ПРОКОФЬЕВ,
член-корреспондент Академии наук СССР,
действительный член
Академии педагогических наук СССР


NaOH
CuSO



АГРОХИМИЯ

С древнейших времен люди получают многие пищевые продукты с полей. «Поле» — по-гречески «агрос». С приставки «агро» начинаются названия всех наук, связанных с земледелием. Агрохимия — наука, изучающая приемы воздействия на химические и биохимические процессы, протекающие в растениях и в почве. Конечной целью большинства агрохимических исследований было и остается повышение урожайности сельскохозяйственных культур.

Агрохимия изучает чрезвычайно широкий круг вопросов — от питания растений и взаимодействия удобрений с почвой до химических средств защиты растений. Самостоятельной ветвью химической науки агрохимия стала в XIX в., после того как был достаточно полно изучен круговорот веществ, происходящий в результате земледельческой деятельности человека.

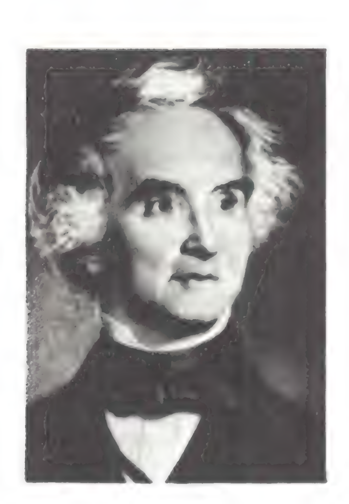
В 1840 г. немецкий химик *Ю. Либих* в книге о практическом приложении химии к сельскому хозяйству, к земледелию впервые убедительно доказал, что для питания растений необходим ряд минеральных солей, содержащих азот, фосфор, калий и некоторые другие элементы. Он разработал новую теорию питания растений.

Фосфор наряду с *азотом* и *калием* и поныне остается одним из «трех китов» агрохимии, трех главных для растений питательных элементов.

Ученые, работающие в области агрохимии, занимаются и исследованием удобрений, содержащих микроэлементы: бор, медь, марганец, молибден, кобальт, цинк и др.

Атрохимики исследуют почвы. Почва — сложное, постоянно меняющееся образование. Слой почвы в несколько сантиметров создается столетиями. В поч-

ЮСТУС ЛИБИХ (1803—1873)



Немецкий ученый, внес значительный вклад в развитие *органической химии*, один из основателей *агрохимии* и создателей системы химического образования, президент Баварской Академии наук.

Уже в возрасте 21 года Ю. Либих стал профессором химии в Гисенском университете. В 1825 г. он организовал здесь лабораторию для практических занятий по химии, в которой работали многие известные ученые — *А. Кекуле*, А. Вюрц, *Н. Н. Зинин, А. А. Воскресенский* и другие. Ю. Либих ввел прогрессивную систему преподавания химии. Основой обучения были работы в лаборатории, где студенты овладевали методами эксперимента.

Для развития химической науки большое значение имели проведенные Ю. Либихом исследования природы и свойств органических соединений, усовершенствования методов анализа этих веществ.

В 1834 г. Либих сформулировал основные положения теории радикалов. Он считал радикалы основной частью органических веществ. За основу Либих брал радикал эфира C_4H_{10}, который он назвал этилом и обозначил E. При соединении этила с атомами или атомными группами образуются органические вещества (например: $E+O$ — эфир, $E+2O$ — метиловый спирт, $E+O+H_2O$ — этиловый спирт). Следуя положениям теории радикалов, Ю. Либих и *Ф. Вёлер* провели синтез и изучили свойства многих органических соединений (бензальдегида, *алкалоидов* и др.). Либих впервые получил такие важные вещества, как уксусный альдегид, хлороформ и другие соединения, которые позже нашли применение в технике и медицине.

Ученый исследовал условия протекания органических реакций под влиянием некоторых *металлов* (в первую очередь платины). В 1839 г. он выдвинул одну из первых теорий *катализа*. По его мнению, в присутствии катализатора, остающегося в реакции неизменным, происходит ослабление взаимного притяжения частей соединений. Это облегчает и ускоряет реакцию. Правильность этих представлений химики признали лишь через несколько десятков лет. На основании теории катализа Либих предложил рассматривать важнейшие природные процессы — брожение и гниение — как реакции, ускоряющиеся под действием биологических катализаторов-ферментов. Эти идеи ученого легли в дальнейшем в основу биохимических исследований (см. *Биохимия*).

В 1840 г. была опубликована книга Либиха «Химия в приложении к земледелию...», которая оказала большое влияние на становление агрохимической науки. В ней автор предложил теорию минерального питания растений и рекомендовал вносить минеральные удобрения в почву для повышения урожайности культурных растений.

ве есть минеральные составляющие, которые, как и *удобрения*, служат источником питания растений, и есть гумус — смесь органических веществ, тоже нужных для питания растений. Одновременно гумус служит структурообразователем почвы и средой обитания массы почвенных микроорганизмов, среди которых особенно важны бактерии-азотфиксаторы.

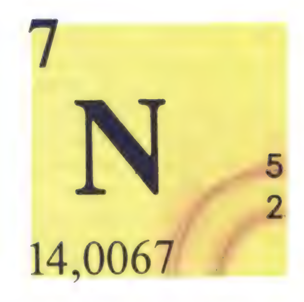
Лучшие условия для деятельности клубеньковых бактерий и других микроорганизмов почвы создаются с помощью известкования кислых почв — внесения в них извести. В результате этого процесса в почвенном поглощающем слое происходит замена части *ионов водорода* и *алюминия* ионами *кальция*. Эта замена сказывается и на структуре почв, особенно подзолистых и торфяных. Известкование повышает эффективность применения органических и минеральных удобрений.

Химические процессы, происходящие в почве, чрезвычайно сложны, тем более что наряду с природными соединениями в них участвуют и привнесенные человеком удобрения, *пестициды* и т. д.

Научно обоснованные рекомендации, которые дает агрохимическая наука практике, позволяют улучшить плодородие почвы и повысить урожайность. В нашей стране видную роль в развитии агрохимии сыграли такие выдающиеся ученые, как *М. В. Ломоносов*, *Д. И. Менделеев*, В. В. Докучаев, Д. Н. Прянишников, К. А. Тимирязев и другие.

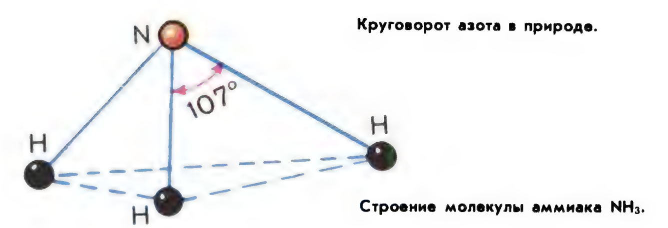
АЗОТ

Азот (лат. Nitrogenium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 7, атомная масса 14,0067.



Бесцветный газ, без вкуса и запаха. Один из самых распространенных элементов, главная составляющая часть атмосферы Земли ($4 \cdot 10^{15}$ т).

Слово «азот», предложенное французским химиком *А. Лавуазье* в конце XVIII в., греческого происхождения. «Азот» означает «безжизненный» (приставка «а» — отрицание, «зоэ» — «жизнь»). Именно так считал Лавуазье. Именно так считали его современники, в том числе шотландский химик и врач Д. Резерфорд, выделивший азот из воздуха чуть раньше своих известных коллег — шведа *К. Шееле*, англичан *Д. Пристли* и *Г. Кавендиша*. Резерфорд в 1772 г. опубликовал диссертацию о так называемом «мефитическом», т. е. неполноценном, воздухе, не поддерживающем *горения* и дыхания.



Круговорот азота в природе.

Строение молекулы аммиака NH_3.

Название «азот» для нового газа казалось достаточно точным. Но так ли это?

Азот действительно в отличие от *кислорода* не поддерживает дыхания и горения. Однако дышать чистым кислородом постоянно человек не может. Даже больным дают чистый кислород лишь непродолжительное время. Очевидно, он не просто нейтральный разбавитель кислорода. Именно смесь азота с кислородом наиболее приемлема для дыхания большинства обитателей нашей планеты.

А разве справедливо называть безжизненным этот элемент? Чем подкармливают растения, внося минеральные удобрения? Прежде всего соединениями азота, *калия* и *фосфора*. Азот входит в состав бесчисленного множества органических соединений, в том числе таких жизненно важных, как *белки* и *аминокислоты*.

Для человечества чрезвычайно полезна относительная инертность этого газа. Будь он более склонен к химическим реакциям, атмосфера Земли не могла бы существовать в том виде, в каком она существует. Сильный окислитель кислород вступил бы с азотом в реакцию, и образовались бы ядовитые *оксиды* азота. Но если бы азот был действительно инертным газом, таким, например, как гелий, то тогда ни химические производства, ни всемогущие микроорганизмы не смогли бы связать азот атмосферы и удовлетворить потребность всего живого в связанном азоте. Не было бы аммиака, азотной кислоты, необходимой для производства множества веществ, не было бы важнейших удобрений. Не было бы и жизни на Земле, ведь азот входит в состав всех организмов. На долю азота приходится около 3% от массы человеческого организма.

Элементарный, не связанный азот применяется достаточно широко. Это самый дешевый из газов, химически инертных в обычных условиях, поэтому в тех процессах *металлургии* и большой химии, где надо защищать активное соединение или расплавленный металл от взаимодействия с кислородом воздуха, создают чисто азотные защитные атмосферы. Под защитой азота хранят в лабораториях легко окисляющиеся вещества. В металлургии азотом насыщают поверхности некоторых *металлов* и *сплавов*, чтобы придать им бóльшую твердость и износоустойчивость. Широко известно, например, азотирование *стали* и титановых сплавов.

Жидкий азот (температуры плавления и кипения азота: —210° С и —196° С) используют в холодильных установках.

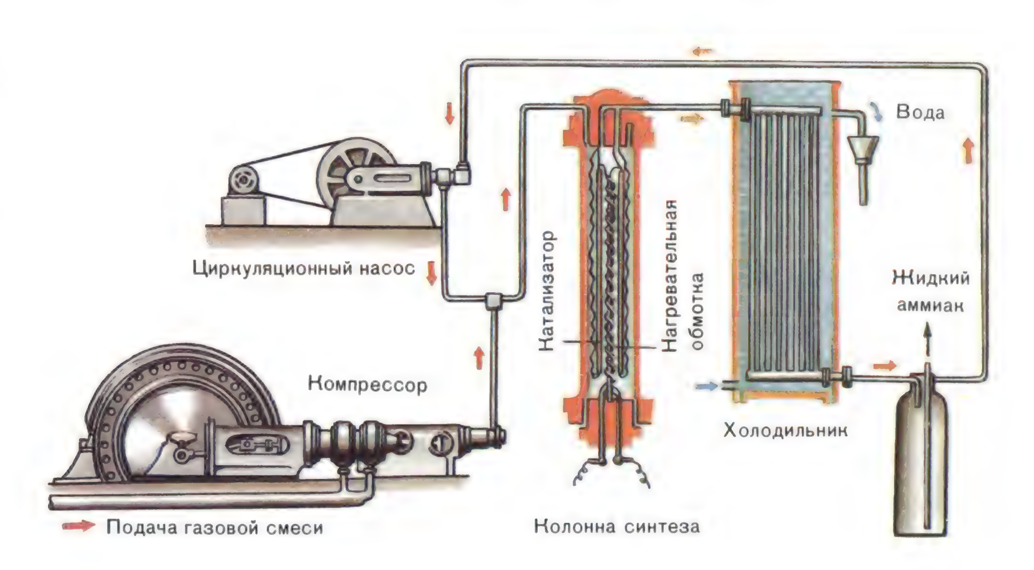
Малая химическая активность азота объясняется

Атмосферный азот
Азот в составе белков
Выделения
Разложение
Азотистые соединения в почве (Аммиачные соединения, нитриты, нитраты)
Денитрифицирующие бактерии
Азотофиксирующие бактерии и водоросли

прежде всего строением его *молекулы*. Как и у большинства газов (кроме инертных), молекула азота состоит из двух атомов. В образовании связи между ними участвуют по 3 валентных электрона внешней оболочки каждого атома. Чтобы разрушить молекулу азота, необходимо затратить очень большую энергию — 954,6 кДж/моль. Без разрушения молекулы азот в химическую связь не вступит. При обычных условиях с ним способен вступить в реакцию только *литий*, давая нитрид Li_3N.

Намного активнее атомарный азот. При обычной температуре он вступает в реакции с *серой*, *фосфором*, *мышьяком* и некоторыми металлами, например со *ртутью*. Но получить азот в виде отдельных атомов сложно. Даже при 3000° С не наблюдается заметного разложения молекул азота на атомы.

Соединения азота имеют громадное значение и для науки, и для многих отраслей промышленности. Ради получения связанного азота человечество идет на огромные энергетические затраты.



Синтез аммиака идет в гигантских колоннах синтеза, куда с помощью компрессора подается смесь водорода и азота. Реакция протекает под давлением в 300 ат и температуре около 500° С в присутствии катализатора. Образовавшийся аммиак NH_3 в холодильнике превращается в жидкость (конденсируется). Жидкий аммиак удаляется из системы, а непрореагировавшие газы поступают в циркуляционный насос, который снова подает их в колонну синтеза.

Основным способом связывания азота в промышленных условиях остается синтез аммиака NH_3 (см. *Синтез химический*). Аммиак — один из самых массовых продуктов *химической промышленности*, мировое производство его — более 70 млн. т в год. Процесс идет при температуре 400—600° С и давлении в миллионы паскалей (сотни ат) в присутствии катализаторов, например губчатого *железа* с добавками оксида *калия*, оксида *алюминия*. Сам аммиак используется ограниченно и обычно в виде водных растворов (аммиачная вода — как жидкое удобрение, нашатырный спирт — в медицине). Но аммиак в отличие от атмосферного азота довольно легко вступает в реакции *присоединения* и *замещения*. Да и окисляется он легче, чем азот. Поэтому аммиак и стал исходным продуктом для получения большинства азотсодержащих веществ.

Прямое окисление азота кислородом требует очень высоких температур (4000° С) или других очень активных методов воздействия на прочные молекулы азота — электрического разряда, ионизирующего излучения. Известны пять оксидов азота: N_2O — оксид азота (I), NO — оксид азота (II), N_2O_3 — оксид азота (III), NO_2 — оксид азота (IV), N_2O_5 — оксид азота (V).

В промышленности широко применяется азотная кислота HNO_3, которая одновременно является и сильной кислотой, и активным окислителем. Она способна растворять все металлы, кроме *золота* и платины. Химикам азотная кислота известна, по крайней мере, с XIII в., ею пользовались древние алхимики. Азотная кислота чрезвычайно широко используется для получения нитросоединений. Это главный нитрующий агент, с помощью которого в состав органических соединений вводят нитрогруппы NO_2. А когда три таких группы появятся, к примеру, в молекуле толуола $C_6H_5CH_3$, то обычный органический растворитель превращается во взрывчатое вещество — тринитротолуол, он же тротил, или тол. Глицерин после нитрования превращается в опасное взрывчатое вещество — нитроглицерин.

Не менее важна азотная кислота в производстве минеральных *удобрений*. *Соли* азотной кислоты — нитраты, прежде всего нитраты натрия, калия и аммония, используются главным образом как азотные удобрения. Но, как установил академик Д. Н. Прянишников, растение, если ему предоставлена возможность выбора, предпочитает аммиачный азот нитратному.

Соли другой кислоты азота — слабой азотистой HNO_2 — называются нитритами и также довольно широко используются в химической и других отраслях промышленности.

Получать соединения азота с минимальными энергетическими затратами при небольших температурах и давлениях ученые стремятся уже давно. Идею о том, что некоторые микроорганизмы могут связывать азот воздуха, первым высказал русский физик П. Коссович в конце XIX в., а выделил из почвы первую азотфиксирующую бактерию другой наш соотечественник — биохимик С. Н. Виноградский в 1890-е гг. Но лишь в последнее время стал более или менее ясен механизм связывания азота бактериями. Бактерии усваивают азот, превращая его в аммиак, который затем очень быстро превращается в *аминокислоты* и *белки*. Процесс идет при участии *ферментов*.

В лабораториях нескольких стран (в СССР в начале 60-х гг.) получены комплексные соединения, способные связывать атмосферный азот. Главная роль при этом отводится комплексам, содержащим *молибден*, *железо* и *магний*. В основном уже изучен и разработан механизм этого процесса.

АКТИНОИДЫ

Актиноиды — общее название 14 элементов седьмого периода периодической системы с порядковыми номерами 90—103. Это торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделевий, нобелий, лоуренсий. Ни один из них не имеет стабильных *изотопов*, но если торий, протактиний и уран относятся к естественным радиоактивным элементам, то прочие актиноиды искусственно синтезированы посредством ядерных реакций (см. *Трансурановые элементы*). В переводе с греческого название «актиноиды» означает «подобные актинию»; оно дано по аналогии с названием «лантаноиды» для 14 элементов от церия до лютеция в шестом периоде таблицы *Д. И. Менделеева* ($Z=58—71$).

Представление о семействе актиноидов ввел в 1944 г. американский ученый Г. Сиборг. В соответствии со своей актиноидной теорией он предположил, что в атомах элементов, начиная с тория, происходит построение 5f-подоболочки так же, как у лантаноидов — заполнение $4f$-подоболочки. Поэтому все 14 актиноидов стали помещать вместе с актинием в одну клетку периодической системы, а их совокупность располагать внизу, под рядом лантаноидов. Такое размещение актиноидов получило широкое распространение.

Между тем в результате изучения химии трансурановых элементов выяснилось, что сходство актиноидов с лантаноидами во многом носит формальный характер. Как известно, для лантаноидов преобладает степень окисления +3, и в этом состоянии они проявляют исключительное сходство. Напротив, для актиноидов было установлено существование гораздо большего числа степеней окисления — от +1 до +7. Так, получены соединения нептуния, плутония и америция, где эти элементы проявляют степени окисления +6 и +7, а также соединения шестивалентного кюрия. У элементов второй половины ряда актиноидов — эйнштейния, фермия, менделевия и нобелия неожиданно устойчивой оказалась

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lr

Ряд актиноидов.

степень окисления +2 (а у менделевия — даже +1). Современные работы (главным образом, советских ученых) показали: при сравнении 5*f*- и 4*f*-элементов достаточно отчетливое сходство обнаруживается между тяжелыми актиноидами и легкими лантаноидами; в то же время элементы первой половины семейства актиноидов имеют много общего в химическом поведении с переходными *d*-элементами предыдущих периодов менделеевской системы. Отсюда следует, что периодическое изменение свойств химических элементов седьмого периода характеризуется большим своеобразием. Это заставляет по-новому подходить к оценке явления периодичности в области элементов с высокими значениями *Z*.

Особенности химических свойств актиноидов объясняют двумя обстоятельствами. Во-первых, 5*f*- и 6*d*-электроны в атомах актиноидов (у элементов с $Z=90-96$) близки по величинам энергий связи, а потому легко могут использоваться при химических взамодействиях. Во-вторых, в области тяжелых элементов по мере роста *Z* заметно усложняется характер взаимодействия электронов в атомах, что сказывается на особенностях свойств соответствующих элементов.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Алифатические соединения — органические вещества (*углеводороды* и их производные) с «открытой» (прямой или разветвленной) цепью углеродных атомов. Вот, например, формула одного из алифатических соединений — углеводорода пентана:

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$$

Общее название алифатических соединений происходит от греческого слова «алейфар» — «жир». Их еще называют соединениями жирного ряда, так как впервые структуры с длинными углеродными цепями обнаружены в составе *жиров*.

Если алифатические углеводороды имеют общую формулу C_nH_{2n+2}, значит, в их молекулах все атомы углерода связаны только простыми связями. Это предельные, *насыщенные углеводороды*, или парафины. Простейший представитель насыщенных углеводородов — метан CH_4. Предельные алифатические

Структурные формулы метана, этилена и ацетилена.

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$$

$$H_2C=CH_2 \qquad H-C\equiv C-H$$

углеводороды содержатся в природном газе, нефти.

Если содержание водорода в алифатических углеводородах меньше и их общая формула C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и т. д., значит, там есть двойные или тройные связи между атомами углерода. Тогда их называют олефинами, диолефинами, ацетиленами — непредельными, *ненасыщенными углеводородими*. Простейшие представители их — этилен, бутадиен и ацетилен:

$$CH_2=CH_2 \qquad CH_2=CH-CH=CH_2$$
$$H-C\equiv C-H$$

В молекулах алифатических соединений могут содержаться различные функциональные группы: гидроксильная (—OH), альдегидная ($-C\begin{smallmatrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{smallmatrix}$), карбоксильная (—COOH) и др. В таких случаях образуются алифатические *спирты*, *альдегиды*, *карбоновые кислоты* и т. д.

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Алициклические соединения — органические вещества, молекулы которых содержат замкнутые группировки (кольца, циклы) атомов *углерода*. Например:

[Структурные формулы циклопропана и бицикла: кольца из атомов C]

В природе распространены алициклические соединения с 5- и 6-членными циклами — циклопентаны и циклогексаны, хотя известны и другие, с большим или меньшим числом атомов углерода в цикле. В мо-

лекулах алициклических соединений могут содержаться функциональные группы атомов — гидроксильные, карбоксильные и др.

Ароматические соединения тоже содержат кольца, но обладают рядом существенных особенностей, поэтому их выделяют в отдельный класс органических соединений. Алициклические и ароматические соединения относятся к карбоциклическим, или изоциклическим, соединениям.

Алициклические соединения встречаются в самых разнообразных природных источниках. Русский химик *В. В. Марковников* доказал, что производные циклопентана и циклогексана входят в состав нефти, и поэтому назвал такие углеводороды нафтенами.

АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды — природные гетероциклические азотсодержащие физиологически активные органические соединения преимущественно растительного происхождения (см. *Гетероциклические соединения*) с основными свойствами. Сходство с *основаниями*, наверное, не самое главное свойство алкалоидов. Но именно благодаря основным свойствам и, как следствие, способности алкалоидов реагировать с неорганическими и органическими *кислотами* многие из

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ МАРКОВНИКОВ (1837—1904)



Русский химик-органик, создатель теории взаимного влияния атомов, внес значительный вклад в изучение *алициклических соединений*, открыл нафтены.

В. В. Марковников — один из первых учеников *А. М. Бутлерова*. После окончания в 1860 г. Казанского университета Марковников избрал своей специальностью *органическую химию*.

Молодой ученый одним из первых приступил к синтезу новых органических соединений на основании положений *теории химического строения*. Работы Марковникова во многом способствовали признанию этой теории. В 1865 г. Марковников сообщил о синтезе предсказанной теорией Бутлерова изомасляной кислоты. Он впервые получил предельную карбоновую кислоту разветвленного строения (см. *Карбоновые кислоты*).

Важное значение для развития представлений о строении органических соединений имело созданное В. В. Марковниковым учение о взаимном влиянии атомов в молекулах. Вслед за Бутлеровым Марковников считал, что сродство атомов элементов сильно влияет на сродство атомов других элементов, связанных с ними. Например, в оксиде углерода (IV) атом кислорода насыщает все сродство атома углерода и тем самым препятствует образованию других его соединений. Напротив, водород и хлор при соединении с углеродом «придают остальному его сродству сильное стремление к дальнейшему соединению», в результате чего может образоваться «уплотненная частица с большим содержанием углерода». В докторской диссертации «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869) Марковников отметил, что это влияние передается «вдоль общей цепи химического действия, удерживающей все элементы в частице». На сродство атома в соединении влияет сродство всей остальной части молекулы. Эти представления Марковников подтвердил, проанализировав протекание реакций *отщепления, присоединения, замещения, изомеризации* и т. д. Установленные им закономерности получили впоследствии название «правил Марковникова».

С 1873 г. и до конца жизни профессор В. В. Марковников заведовал кафедрой химии Московского университета. Основным направлением его работы в этот период было изучение состава нефти, добываемой главным образом на Апшеронском полуострове. Из нефти он выделил углеводороды нового класса, циклические насыщенные шестичленные углеводороды (1883) и назвал их нафтенами (см. *Нефтехимия, Алициклические соединения*). Марковников обнаружил и первые пятичленные нафтены, сам синтезировал многие циклопарафины, а также парафины с разветвленной цепью, изучил важную для практики реакцию каталитического превращения циклопарафинов в ароматические углеводороды (см. *Ароматические соединения*).

В. В. Марковников изучал и другие природные богатства страны (особенно месторождения солей). Он призывал к тесной связи развития науки и промышленности в России.

Большинство алкалоидов выделено из растений: хинин — из коры хинного дерева, опий — из семян опийного мака и т. д. Многие алкалоиды — ценные лекарственные вещества, тонизирующие средства (чай, кофе). Некоторые из алкалоидов — сильные яды. Например, ядовитые вещества — стрихнин и др.— содержатся в плодах небольшого дерева чилибухи, которое растет в тропических странах. Из плодов этого дерева индейцы получали стрельный яд — кураре, который они использовали на охоте. На рисунке дана структурная формула одного из алкалоидов.



этих веществ были выделены из смесей. От арабского «аль-кали» (щелочь) и греческого «эйдос» (вид) происходит название группы этих разных по составу веществ.

В молекуле простейших алкалоидов — 10 атомов углерода, а самых сложных — более 50.

Алкалоиды были первыми веществами растительного происхождения, в составе которых обнаружили *азот*. Прежде считалось, что этот элемент присутствует лишь в органических веществах животного происхождения. Большинство алкалоидов (сейчас их известно свыше 1000) выделено из растений: из семян опийного мака, коры хинного дерева и т. д.

Первый индивидуальный алкалоид — морфин $C_{17}H_{19}O_3N$ — был получен в 1803 г. французским химиком Ш. Дерсоном при действии щелочи на опий. Выяснилось, что новое вещество оказывает более сильное снотворное действие, чем опий. Это соединение сначала получило название морфия в честь древнегреческого бога сна Морфея. Вскоре французский ученый *Ж. Л. Гей-Люссак* предложил называть его морфином. Морфин применяют как болеутоляющее и снотворное средство. Структурную формулу этого соединения удалось установить лишь в 1925 г., а *химический синтез* его был осуществлен впервые в 1952 г.

Некоторые алкалоиды — сильнейшие яды (стрихнин, бруцин и др.), но в малых количествах многие из них обладают свойствами лекарственных веществ. Хинин, к примеру, помог победить такой тяжелый недуг, как малярия. Кодеин и кофеин принимают при простудных заболеваниях. Атропин (в виде сульфа-



та) используют для лечения язвы желудка, желчнокаменной болезни и бронхиальной астмы. Резерпин — средство для лечения гипертонической болезни.

В промышленности синтезируются близкие по строению к алкалоидам эффективные синтетические лекарственные средства (новокаин и др.).

АЛЛОТРОПИЯ

Аллотропия — это способность некоторых химических элементов существовать в виде двух или нескольких *простых веществ*, различных по строению и свойствам. Еще в XVIII в. был установлен удивительный факт: и алмаз, и самый обычный уголь при сгорании образуют углекислый газ — и ничего более. Следовательно, алмаз и уголь состоят из одного и того же элемента — углерода. Ученые знали также, что сера может существовать в разных кристаллических состояниях. Позже удалось обнаружить два «фосфора» — белый и красный. Все эти примеры обобщил в 1841 г. шведский химик Й. Берцелиус и предложил для этого явления название «аллотропия» (от греческих слов, означающих «другой» и «направление»).

В настоящее время известно более 400 аллотропических разновидностей простых веществ. Что же лежит в основе аллотропии? Единой причины, обусловливающей существование аллотропических видоизменений, нет. Например, в молекулах таких модификаций могут содержаться разные количества атомов, как у кислорода и озона (O_2 и O_3). Подобное различие характерно и для молекул двух разновидностей жидкой серы: S_8 и S_6, но здесь есть и другая разница. В молекуле S_8 атомы серы образуют восьмичленное кольцо, тогда как молекулы S_6 — это линейные цепочки из шести атомов серы. Наиболее известным примером аллотропических видоизменений служат алмаз, графит и карбин (см. *Углерод*). Карбин был впервые получен в 1961 г. советскими учеными. Он представляет собой своеобразный линейный полимер углерода. Раньше ошибочно считали аллотропической разновидностью углерода сажу, однако ее кристаллическое строение оказалось подобным графиту.

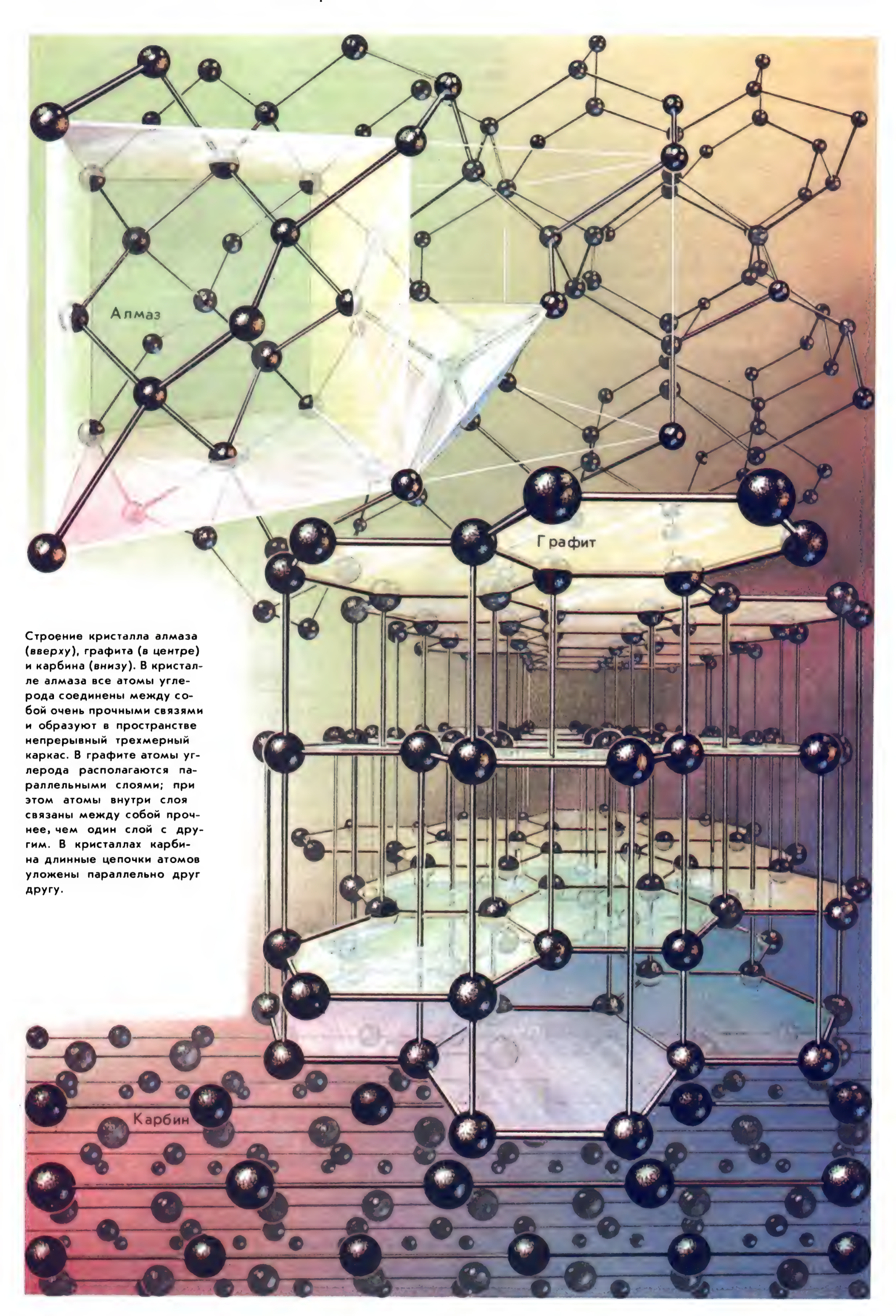
Наряду с аллотропией известно явление полиморфизма — способности одного и того же простого вещества существовать в разных кристаллических формах.

Строением кристаллов различаются, например, ромбическая и моноклинная сера, белое и серое олово.

Известное явление «оловянной чумы» — это не что иное, как переход белого олова в серое при низких температурах.

Три кристаллические модификации известны у железа, их принято обозначать греческими буквами α, β и γ.

Но больше всего аллотропических модификаций — шесть — образует *плутоний*. Эти разновидности имеют разные кристаллические решетки и последовательно переходят одна в другую при повышении температуры от 0° до 640° С (при этой температуре плутоний плавится).



Строение кристалла алмаза (*вверху*), графита (*в центре*) и карбина (*внизу*). В кристалле алмаза все атомы углерода соединены между собой очень прочными связями и образуют в пространстве непрерывный трехмерный каркас. В графите атомы углерода располагаются параллельными слоями; при этом атомы внутри слоя связаны между собой прочнее, чем один слой с другим. В кристаллах карбина длинные цепочки атомов уложены параллельно друг другу.



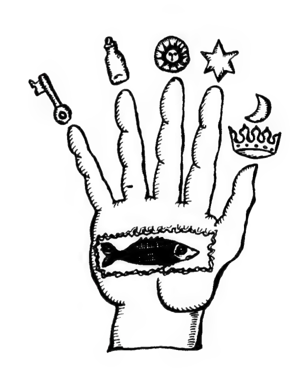
Магическая фигура из алхимической книги. Две руки показывают на кубок, в котором находятся 7 металлов.

АЛХИМИЯ

В древности развитие химии имело тесные связи с *металлургией*. Задолго до нашей эры были хорошо известны семь *металлов — золото, серебро, медь, железо, олово, свинец* и *ртуть*. Так как эти металлы имели много общих свойств — ковкость, блеск и другие, возникла идея общности их происхождения в земных недрах. Считали, что в глубинах Земли под влиянием тепла образуются руды «несовершенных» металлов. Со временем в этих рудах происхо-



Алхимик за работой (со старинной гравюры).



Внизу: дистилляционная печь (начало XV в.) (*слева*); алхимические символы (*справа*). *В вередине, справа* символы: на большом пальце — селитра, указательном — железный купорос, среднем — нашатырь, безымянном — квасцы, мизинце — поваренная соль, на ладони — символ рыбы в сере (огне).



дит «созревание» металлов, их постепенное облагораживание. В конце концов они превращаются в самый «совершенный» металл — золото.

А нельзя ли ускорить «созревание» металлов искусственным путем? Эта мысль и легла в основу бесчисленных попыток «трансмутации» (превращения) металлов. Так возникла алхимия, и одна из главных ее целей состояла в отыскании путей превращения неблагородных металлов в золото. Само ее название (арабское) первоначально обозначало искусство добычи и переработки различных веществ для практических целей.

Древние алхимики занимались изготовлением золотоподобных сплавов. В III—VI вв. в египетском

городе Александрии процветало «священное тайное искусство», и жрецы при храмах придумывали способы изготовления искусственного золота.

В VII в. арабы завоевали Египет и переняли приемы «тайного искусства» египетских жрецов. В эпоху арабской алхимии (VIII—XII вв.) возникла теория образования благородных металлов из серы и ртути. Следовало лишь взять эти вещества в «совершенных» отношениях и нагревать в присутствии особого «медикамента» — «эликсира».

Начиная с XIII в. большое распространение алхимические занятия получили в Западной Европе. Первые европейские алхимики были учениками арабов. Еще в середине XII в. появились переводы арабских алхимических сочинений на латинский язык. Вскоре в городах и монастырях возникли многочисленные алхимические лаборатории, в которых адепты (приверженцы) алхимии упорно работали, отыскивая пути приготовления искусственного золота. Основной их целью было получение «эликсира». Позднее его назвали «философским камнем». По убеждению адептов, ничтожные количества «эликсира» могли превращать неблагородные металлы в чистое золото.

Занятия алхимией соответствовали религиозному мировоззрению эпохи средневековья, включавшему в себя мистику, веру в чудеса, в злых и добрых духов, с помощью которых якобы можно осуществить превращение веществ. Жажда скорого обогащения влекла к занятиям алхимией людей самого различного социального положения. Большинство адептов не были подготовлены к лабораторным занятиям и лишь слепо следовали туманным рецептам и описаниям изготовления благородного металла, приведенным в алхимических сочинениях.

Были, конечно, среди алхимиков и люди, достаточно образованные по тем временам. Широкую известность получил Альберт Больштедтский (1193—1280), прозванный Великим. Он был монахом-доминиканцем и большую часть жизни посвятил занятиям схоластической философией, магией, астрологией и алхимией. Его современник монах Роджер Бэкон (1214—1292) оставил несколько алхимических сочинений, и среди них «Зеркало алхимии», в котором в туманной форме описывается способ приготовления «философского камня». Врач и алхимик Арнальдо Вилланованский (ок. 1240 — ок. 1310) кроме описания «философского камня» рассуждал о чудодейственных лекарственных средствах, в том числе о всеисцеляющей «панацее».

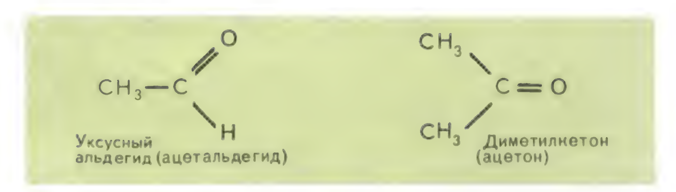
В XV—XVII вв. появилось множество книг по алхимии, часть их подписана вымышленными именами. Число алхимических лабораторий в городах чрезвычайно выросло.

Эпоха Возрождения и связанные с нею социально-экономические перемены отразились на мировоззрении образованных европейцев. Вера в чудеса оказалась подорванной. И тем не менее в XVI—XVII вв. алхимия по-прежнему процветала. Основатель ятрохимии Теофраст фон Гогенгейм *(Парацельс)*, будучи знаменитым врачом, занимался и алхимией. Ему принадлежит теория «трех начал» — ртути, серы и соли, из которых будто бы состоят все вещества. В XVI в. большую известность приобрели сочинения монаха Василия Валентина. Описывая в своих книгах алхимические операции, он, как и другие алхимики, широко пользовался аллегориями, туманными выражениями и символикой. Вещества он обозначал, например, именами птиц и животных и изображал процессы символическими рисунками.

Увлечение алхимией стало ослабевать лишь к концу XVII в., когда начали развиваться естественные науки — физика, *химия*. От алхимического периода новая химия унаследовала ряд названий веществ, лабораторных операций, посуды, приборов.

АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды — класс органических соединений, в молекулах которых содержится карбонильная группа $>C{=}O$, связанная с органическим радикалом и атомом водорода. Свойства альдегидов во многом сходны со свойствами *кетонов*. У альдегидов карбонильная группа связана с атомом водорода и углеводородным радикалом, у кетонов — с двумя углеводородными радикалами:



Группу атомов $-C{\scriptstyle\overset{\displaystyle /\!/O}{\underset{\displaystyle \backslash H}{}}}$ называют функциональной группой альдегидов. «Альдегид» — сокращение от латинских слов, означающих «спирт, лишенный водорода». Действительно, если сравнить химические формулы альдегида и соответствующего ему спирта (имеющего то же число атомов углерода в молекуле), то можно видеть, что они отличаются друг от друга на два атома водорода: CH_2O — муравьиный альдегид, CH_3OH — метиловый спирт. Однако строение их различно: в молекуле спирта атом кислорода соединен с атомом углерода простой связью, а в альдегиде — двойной:

$$H_3C{-}OH \quad \text{и} \quad H_2C{=}O$$

Карбонильная группа определяет специфические свойства альдегидов: за счет разрыва двойной связи они легко вступают в реакции *присоединения*.

Простейшие альдегиды: HCHO — муравьиный, или формальдегид; CH_3CHO — уксусный, или ацетальдегид. Они приобрели наибольшее практическое значение. Некоторые высшие альдегиды применяются как душистые вещества.

В отличие от кетонов альдегиды легко окисляются, превращаясь в *карбоновые кислоты*. Так, при окислении уксусного альдегида образуется уксусная кислота, которая широко используется в промышленности и быту:

$$2CH_3-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + O_2 \rightarrow 2CH_3-C{\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}}$$

Уксусный альдегид — Уксусная кислота

Альдегиды склонны к *полимеризации*. Например, формальдегид превращается в параформальдегид и т. д.

Основной промышленный способ получения формальдегида — окисление метилового спирта кислородом воздуха в присутствии металлических катализаторов. Формальдегид — бесцветный газ с резким, неприятным запахом, хорошо растворимый в воде. Он обладает антисептическими (обеззараживающими), а также дубящими свойствами.

40%-ный раствор муравьиного альдегида, называемый формалином, применяется для дезинфекции, для консервирования анатомических препаратов, в сельском хозяйстве для протравливания семян перед посевом.

Формальдегид используется, в частности, в промышленности для производства пластических масс (полиформальдегида, фенолоформальдегидных и других полимеров).

Уксусный альдегид можно получить присоединением воды к ацетилену в присутствии катализатора (солей ртути):

$$CH\equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$$

Эта реакция была открыта русским ученым М. Г. Кучеровым в 1881 г. и носит его имя — реакция Кучерова.

В настоящее время в промышленности уксусный альдегид все более получают каталитическим окислением этилена:

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \rightarrow 2CH_3CHO$$

АЛЮМИНИЙ

Алюминий (лат. Aluminium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 13, атомная масса 26, 981.



В земной коре содержится 8,80% алюминия; это третий по распространенности на нашей планете элемент, после *кислорода* и *кремния*. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд. Важнейший минерал алюминия — боксит содержит 28—60% глинозема — оксида алюминия Al_2O_3.

Алюминий — самый распространенный в природе металл, но в относительно чистом виде его впервые получил датский физик Х. Эрстед лишь в 1825 г. Немецкий химик Ф. Вёлер получил металлический алюминий в слитке; в 1854 г. француз А. Сент-Клер Девилль впервые приготовил металл посредством электролиза. Алюминий — легкий (2,7 г/см^3), серебристый металл, он хорошо проводит тепло и электричество. Химически активен. Легко окисляется кислородом, правда, только на поверхности. Оксидная пленка Al_2O_3 надежно предохраняет металл от дальнейшего окисления. Но если порошок алюминия или алюминиевую фольгу сильно нагреть, то металл сгорает ослепительным пламенем, превращаясь в тот же оксид. Алюминий растворяется в соляной и серной

ОКСИД УСТОЙЧИВЕЕ МЕТАЛЛА



Есть такое правило: чем металл активнее, тем быстрее он окисляется. Но почему же тогда алюминий, который гораздо активнее железа, так устойчив на воздухе? Может быть, исключение из правила?..

Закрепите кусочек алюминиевой проволоки в наклонном положении над пламенем спиртовки или газовой горелки, причем так, чтобы нагревалась только нижняя часть проволоки. Алюминий плавится при 660° С, и, надо полагать, расплавленный металл будет капать на горелку... Однако все происходит иначе: нагретый конец проволоки вдруг резко провисает. Если вглядеться, то можно увидеть тончайший чехол, внутри которого находится расплавленный металл. Этот чехол состоит из оксида алюминия, очень жаростойкого вещества. Оксид, покрывающий поверхность алюминия тонким и плотным слоем, не дает металлу окисляться дальше.



Алюминиевые сплавы могут входить в состав современных конструкций мостов.

Так выращивают монокристалл рубина Al_2O_3.





Алюминиевые сплавы широко используются в самолетостроении.

Производство алюминиевых труб на Куйбышевском металлургическом заводе имени В. И. Ленина.



кислотах, а также в водных растворах щелочей. При нормальной температуре реагирует с *хлором* и *бромом*, а с *фтором, иодом* и кислородом — лишь при нагревании.

В большинстве соединений алюминий трехвалентен, но при высоких температурах он способен проявлять и степень окисления +1. Из соединений этого металла самое важное, очевидно, оксид Al_2O_3. Этой формулой выражается состав и глинозема, и очень твердого минерала корунда. Прозрачные кристаллы корунда, окрашенные примесями в синий цвет, называют сапфиром, в красный — рубином. Рубины и сапфиры в наше время получают искусственным путем в промышленных масштабах.

Еще долго после того, как алюминий получили в чистом виде, этот металл оставался очень редким и дорогим. Выделить его из природных соединений трудно, так как очень крепко связан он в них с кислородом и другими элементами. Алюминий можно получить электролизом расплава оксида алюминия, но плавится это вещество лишь при 2050° С, поэтому требуется слишком большая затрата энергии.

Технически важным металлом алюминий мог стать лишь при условии, что будет найден способ снизить температуру плавления оксида алюминия хотя бы до 1000° С. Такой «обходный маневр» нашли почти одновременно американец Ч. Холл и француз П. Эру́. Они установили, что глинозем хорошо растворяется

в расплавленном криолите — минерале состава $AlF_3 \cdot 3NaF$. Этот расплав и подвергают электролизу при температуре всего $\sim 950°$ С на алюминиевых производствах. Правда, вскоре после открытия Холла и Эру выяснилось, что запасы криолита на Земле очень ограничены. Было организовано производство синтетического криолита, и сейчас алюминий самый дешевый из всех цветных *металлов*.

Большая часть производимого в мире алюминия идет для получения легких *сплавов*. К алюминию добавляют *медь, магний, кремний, цинк, марганец,* чтобы повысить его прочность. Алюминий называют главным металлом авиационной техники наших дней, он нужен также в транспортном машиностроении, судостроении, в *химической промышленности* и электротехнике. Алюминий очень технологичный металл: его можно обрабатывать давлением при нормальных и чуть повышенных температурах, изделия из него можно готовить методами прокатки, вытягивания, штамповки, ковки, прессовки.

АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты — класс органических соединений, молекулы которых содержат аминогруппы — NH_2 и карбоксильные группы — COOH. Наиболее важны аминокислоты общей формулы I, где R — обозначение заместителя при α-углеродном атоме.

$$H_2N-\underset{R}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-COOH \quad \text{I} \qquad H_3\overset{+}{N}-\underset{R}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-COOH \quad \text{II}$$

$$H_2N-\underset{R}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-COO^- \quad \text{III} \qquad H_3\overset{+}{N}-\underset{R}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-COO^- \quad \text{IV}$$

Из соединений типа I построены все *белки*. Названия 20 важнейших амонокислот, входящих в белки, приведены ниже:

Глицин	Цистеин	Аспарагин
Аланин	Метионин*	Фенилаланин
Валин *	Лизин *	Тирозин
Лейцин *	Аргинин	Гистидин
Изолейцин *	Глутаминовая кислота	Триптофан *
Серин	Глутамин	Пролин
Треонин *	Аспарагиновая кислота	

Все аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, растворимые в воде. Их своеобразие состоит в том, что они имеют в одной молекуле кислотную карбоксильную группу и основную аминогруппу. Поэтому они обладают *амфотерностью*, т. е. обнаруживают одновременно свойства и *кислот*, и *оснований*, а их молекулы в зависимости от условий среды могут существовать в форме катионов (положительно заряженных ионов, II), анионов (отрицательно заряженных ионов, III) или электронейтральных внутренних солей (биполярных ионов, IV).

Образование аминокислот из неорганических веществ — основа возникновения живого вещества. Этот процесс, происшедший очень давно на Земле, воспроизводится с помощью аппарата Миллера, когда образуются аминокислоты из метана CH_4, аммиака NH_3, углекислого газа CO_2 и водорода H_2 при действии высокой температуры, повышенного давления и электрического разряда. На рисунке изображена пространственная модель молекулы, даны структурные формулы 20 аминокислот, входящих в состав белков.

Методы *химического синтеза* аминокислот хорошо разработаны, и сейчас многие аминокислоты производятся *химической промышленностью*. Некоторые из них получают микробиологическим синтезом.

Благодаря присутствию аминной и карбоксильной групп аминокислоты образуют производные, характерные как для аминов (органических соединений, относящихся к основаниям), так и для *карбоновых кислот*. Известны также реакции с одновременным участием карбоксила и аминогруппы.

Многие аминокислоты находят применение, в частности, в медицине, животноводстве и ветеринарии.

В живых организмах аминокислоты используются для биосинтеза белков и других биологически важных соединений. Бактерии и растения могут синтезировать все необходимые им аминокислоты из более простых веществ. Однако в организме животных и человека некоторые аминокислоты синтезироваться не могут и поэтому обязательно должны поступать в организм с пищей. Они называются незаменимыми (в таблице, приведенной здесь, незаменимые аминокислоты отмечены звездочками).

Поступление в организм незаменимых аминокислот определяется количеством и аминокислотным составом пищевых белков. Это надо учитывать при организации правильного питания.

АМФОТЕРНОСТЬ

Амфотерность — способность некоторых веществ в зависимости от условий проявлять кислотные или основные свойства.

Периодическая система химических элементов построена так, что слева внизу располагаются те элементы, *гидроксиды* которых (соединения, содержащие группы OH) проявляют свойства *оснований*. Особенно ярко эти свойства заметны у *щелочных металлов*. Наоборот, в правой части таблицы распо-


O
C
O
H
H
N
H
H
C
C
H
H
H
+
−
$H_2N-CH-COOH$
H
Глицин
$H_2N-CH-COOH$
CH_3
Аланин
$H_2N-CH-COOH$
$CH_3-CH-CH_3$
Валин
$H_2N-CH-COOH$
CH_2
$CH_3-CH-CH_3$
Лейцин
$H_2N-CH-COOH$
$CH_3-CH_2-CH-CH_3$
Изолейцин
$H_2N-CH-COOH$
$HO-CH_2$
Серин
$H_2N-CH-COOH$
$HO-CH-CH_3$
Треонин
$H_2N-CH-COOH$
$HS-CH_2$
Цистеин
$H_2N-CH-COOH$
CH_2
CH_3-S-CH_2
Метионин
$H_2N-CH-COOH$
$H_2N-(CH_2)-CH_3$
Лизин
$H_2N-CH-COOH$
$H_2N-C-(CH_2)_2-CH_2$
NH
Аргинин
$H_2N-CH-COOH$
$HOOC-CH_2-CH_2$
Глутаминовая кислота
$H_2N-CH-COOH$
$H_2N-C-CH_2-CH_2$
O
Глутамин
$H_2N-CH-COOH$
$HOOC-CH_2$
Аспарагиновая кислота
$H_2N-CH-COOH$
$H_2N-C-CH_2$
O
Аспарагин
$H_2N-CH-COOH$
CH_2
Фенилаланин
$H_2N-CH-COOH$
$HO-$ $-CH_2$
Тирозин
$H_2N-CH-COOH$
$HC=C-CH_2$
HN N
CH
Гистидин
$H_2N-CH-COOH$
CH_2
NH
Триптофан
$HN-CH-COOH$
H_2C CH_2
CH_2
Пролин

ложены элементы, *оксиды* которых под действием воды превращаются в *кислоты*. Оксидам и гидроксидам многих элементов — тех, что находятся в середине таблицы Менделеева, присуща двойственность поведения. Взаимодействуя с сильными кислотами, они обнаруживают свойства оснований, а в реакциях со щелочами — свойства кислот.

Название «амфотерность» происходит от древнегреческого «амфотерос» и означает «обоюдный». Амфотерность некоторых соединений *алюминия* — классический пример. Типичное амфотерное соединение — *вода*: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$. Кислотные, определяемые присутствием ионов H^+, свойства воды уравновешены основным влиянием ионов OH^-. Примером амфотерности органических веществ служат *аминокислоты*, содержащие основную группу $—NH_2$ и кислотную $—COOH$.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Аналитическая химия — наука о методах изучения состава веществ. Она состоит из двух основных разделов: *качественного анализа* и *количественного анализа*. С помощью приемов качественного анализа можно установить, из каких химических компонентов состоит интересующее нас вещество. Цель количественного анализа — установление количественного соотношения компонентов — *химических элементов* и отдельных соединений, входящих в состав анализируемого вещества. Очень важно также определить концентрацию, т. е. массу элемента или другой составной части, отнесенную к единице объема или массы анализируемого образца.

В зависимости от характера компонентов, с которыми имеет дело ученый, говорят об анализе изотопном (см. *Изотопы*), элементном, структурно-групповом, молекулярном и фазовом (см. *Фазы*). Анализируя неорганические вещества, чаще всего определяют химические элементы и *ионы*. При анализе веществ и материалов органической природы важен и элементный анализ и молекулярный.

Химический анализ применяется исключительно широко, он необходим при решении важных хозяйственных и научно-технических задач. Анализ стали по ходу ее выплавки (например, определение содержания углерода) — необходимое условие успешного проведения металлургического процесса. Без определения концентрации примесей, загрязняющих воду и воздух, невозможен контроль за состоянием окружающей среды. Химический анализ горных пород и руд служит существенной составной частью поиска и разведки полезных ископаемых.

А космические исследования? В значительной степени цель химического анализа космических объектов — изучение атмосферных газов Венеры, горных пород Марса, лунного грунта.

В аналитической лаборатории на заводе.



Сколько творческой энергии, знаний, изобретательности нужно вложить, например, в разработку так называемых недеструктивных методов, которые дают возможность проанализировать пробу без ее разложения — растворения, сплавления, растирания и т. п. Подобные методы исследований необходимы археологу, криминалисту, искусствоведу, медику и другим специалистам.

Не менее сложная задача — создание методов анализа на расстоянии, чтобы в лаборатории можно было судить о том, что происходит на дне океана или в космосе. А еще нужны экспресс-методы проведения очень быстрого и в то же время точного анализа.

Аналитическая химия прошла большой путь развития. В XVIII — начале XIX в. вся химия в значительной мере сводилась к аналитической. Действительно, изучение состава разнообразных природных соединений, открытие новых элементов, выявление количественных соотношений, в которых элементы и соединения реагируют между собой,— все это было прежде всего решением различных аналитических задач.

Термин «химический анализ» предложил в XVII в. английский ученый *Р. Бойль*. Выдающиеся химики XVIII — начала XIX столетия *К. Шееле, А. Лавуазье, Г. Дэви, Й. Берцелиус* были и крупнейшими аналитиками. Особенно много аналитической химией занимался шведский ученый Т. Бергман: его, вероят-

но, можно считать одним из первых профессиональных химиков-аналитиков. Хорошо понимал значение химического анализа наш великий соотечественник *М. В. Ломоносов* и использовал его в своих исследованиях.

В XIX в. получили развитие классические методы анализа — гравиметрический, титриметрический, способы газового анализа. В конце столетия немецкий ученый В. Оствальд заложил теоретические основы аналитической химии, базирующиеся на изучении ионных равновесий в *растворах*.

XX век в небывалой степени обогатил аналитическую химию новыми, очень эффективными методами анализа. Современные аналитики широко пользуются и химическими, и физико-химическими, и физическими, и даже биологическими методами исследования. Один из самых точных методов анализа — радиоактивационный — позволяет обнаружить миллионные доли процента химического элемента в образце. Создаются совершенные приборы для исследований, промышленность выпускает разнообразные аналитические реактивы.

На наших глазах формируется новая наука о химическом анализе, корнями своими уходящая и в химию, и в физику, и в современную технику. Широкое использование достижений приборостроения, электронных вычислительных машин, автоматизации анализа — сегодняшний и завтрашний день этой науки.

АНГИДРИДЫ

Ангидриды — кислородсодержащие соединения, которые можно получить, отняв воду у кислородсодержащих *кислот*, как неорганических, так и органических. Слабая угольная кислота, например, настолько неустойчива, что теряет воду даже при комнатной температуре, целиком распадаясь на два оксида:

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Некоторые ангидриды получают лишь при повышенной температуре. Так, уксусный ангидрид $(CH_3CO)_2O$ образуется в результате термического расщепления паров уксусной кислоты. Ангидриды неорганических кислот могут быть получены прямым окислением некоторых *металлов* и почти всех *неметаллов*:

$$4V + 5O_2 = 2V_2O_5; \quad S + O_2 = SO_2$$

Многие неорганические ангидриды гигроскопичны. Например, фосфорный ангидрид P_2O_5, активно поглощающий водяные пары,— один из самых известных осушителей.

Ангидриды органических *карбоновых кислот* образуются при отщеплении молекулы воды от двух карбоксильных групп (—COOH) и могут содержать остатки различных кислот. Существует, например, смешанный ангидрид уксусной и муравьиной кислот $CH_3COOOCH$, который в отличие от ангидрида муравьиной кислоты устойчив.

Ангидриды карбоновых кислот широко применяются в различных химических синтезах: уксусный ангидрид — при получении ацетилцеллюлозы и аспирина, ацетанилида; фталевый — в производстве синтетического волокна, красителей и т. д.

АНТИБИОТИКИ

Антибиотики (что в переводе означает «против жизни») — органические вещества, выделяемые некоторыми микроорганизмами и подавляюще действующие на рост и развитие тех или иных микробов, вирусов, клеток.

Антибиотическое действие вещества, выделяемого некоторыми плесневыми (микроскопическими) грибками, было впервые установлено русскими учеными В. А. Манассеиным и А. Г. Полотебновым в 1868—1871 гг. Они использовали зеленую плесень (пеницилл) для лечения гнойных ран и язв. Антибактериальные свойства зеленой плесени были объяснены только через полстолетия, в 1929 г., английским микробиологом А. Флемингом. Проводя опыты, он заметил, что в одной из лабораторных чашек Петри с культурой болезнетворного микроба — стафилококка — выросла зеленая колония пеницилла и находящиеся вблизи стафилококки как бы растаяли, исчезли. Флеминг предположил, что пеницилл выделяет какое-то вещество, которое губит микробы. Это вещество, не полученное тогда еще в чистом виде, он назвал пенициллином. Спустя десятилетие английские биологи X. Флори и Э. Чейн, используя данные Флеминга, выделили из жидкости, в которой выращивался грибок, кристаллический пенициллин. Химический синтез пенициллина был осуществлен в 1946 г., а в 1949 г. рентгенографически было установлено его строение. Уже в 1940-х гг. новое лекарство нашло широкое применение в медицине.

Что же представляет собой пенициллин с химической точки зрения? Плесени вырабатывают несколько близких по строению пенициллинов, относящихся к классу *гетероциклических соединений*. В основе структуры их молекул лежит бициклическая система, образованная двумя кольцами атомов: β-лактамным кольцом (*A*) и тиазолидиновым кольцом (*B*):

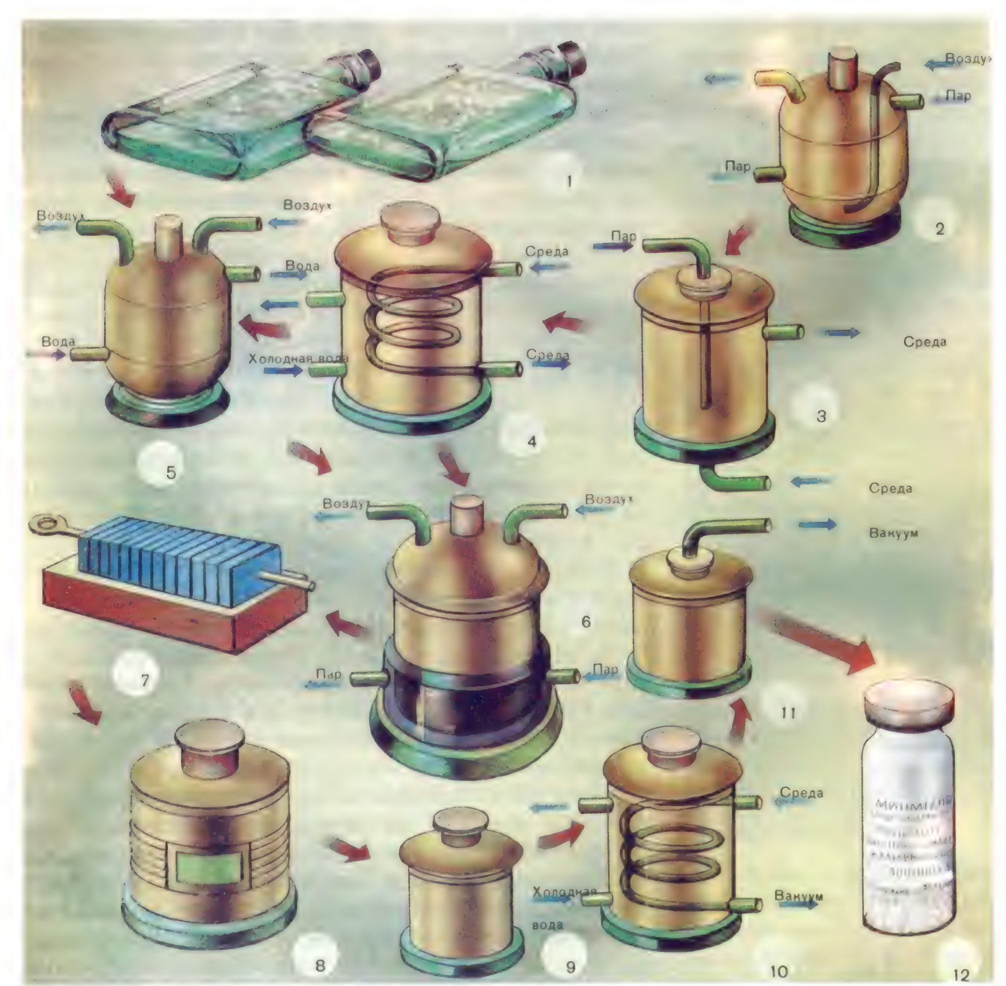


Схема получения пенициллина: *1* — выращивают чистую культуру грибка пенициллина; *2* — одновременно готовят питательную среду; *3* — стерилизуют; *4* — охлаждают; *5* — выращивают посевной материал; *6* — посевной материал вносят в чаны с питательной средой; *7* — фильтр; *8* — чан; *9* — цикл выделения пенициллина методом замены растворителя; *10* — заморозка; *11* — удаление льда; *12* — упаковка.

Структурные формулы некоторых ароматических соединений (*вверху справа*).

В зависимости от состава радикала R бывают различные типы пенициллинов: гептилпенициллин, бензилпенициллин (самый распространенный), оксибензилпенициллин. Это природные антибиотики. Но в группу пенициллинов входят и полусинтетические препараты. Из бензилпенициллина, образованного плесенью, под действием особого фермента выделяется 6-аминопенициллановая кислота. Химическим путем к ней присоединяют различные радикалы. Образуются антибиотики, более активные, чем природные пенициллины. Есть и синтетические антибиотики, самый известный из них — синтомицин. Широко применяются также стрептомицин, тетрациклин, эритромицин, грамицидин и многие другие антибиотики. Они помогают бороться с заболеваниями, вызываемыми различными микробами. Действие каждого из них подобно «магической пуле», избирательно поражающей определенный вид болезнетворных микроорганизмов.

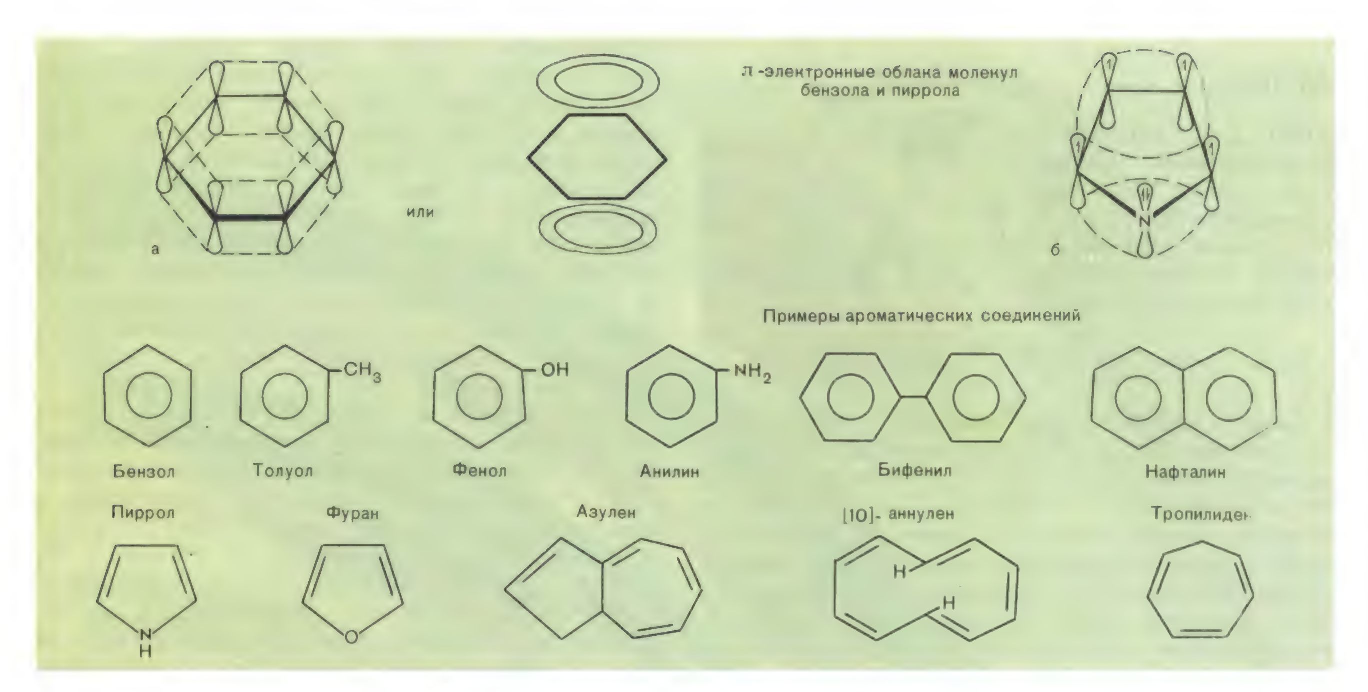
Но могущество антибиотиков оказалось далеко не столь беспредельным, как представлялось 30—40 лет назад. Среди мириадов микроорганизмов встречаются микробы, обладающие устойчивостью к этим препаратам. Для борьбы с ними ученые создают новые антибиотики. И все же новые, очень устойчивые популяции микробов способны вызывать вспышки заболеваний, которые ранее казались побежденными навсегда.

Кроме того, выяснилась еще одна особенность антибиотиков. Они поражают болезнетворные микробы, но и организм человека не совсем безразличен к их действию. «Лекарственная аллергия» — термин, утвердившийся в последнее время в медицине,— чаще всего относится к этим препаратам...

Отказаться от антибиотиков нельзя, относиться к ним осторожно и внимательно необходимо. Антибиотики продолжают служить людям как союзники в борьбе против многих болезней.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Такое название из-за характерного запаха получила группа органических соединений — производных *бензола* C_6H_6. Но не запах является наиболее характерным признаком этих органических веществ.



Основу структуры ароматических соединений чаще всего образует бензольное кольцо, состоящее из шести атомов *углерода*, попеременно соединенных простыми и двойными связями (такую формулу предложил в 1865 г. немецкий химик *А. Кекуле*):

Бензол C_6H_6 Нафталин $C_{10}H_8$

Подобная система связей называется сопряженной. Все электроны сопряженных связей образуют единую систему, обладающую пониженным запасом энергии: поэтому бензольное кольцо устойчиво. В связи с этим, несмотря на формальную ненасыщенность (гомологический ряд C_nH_{2n-6}, см. *Ненасыщенные углеводороды*, *Гомология*), ароматические соединения вступают главным образом в реакции *замещения*, при которых сохраняется бензольное ароматическое ядро.

Бензол был изучен одним из первых среди ароматических соединений. Долгое время он представлял загадку для исследователей. Установили, что атомы углерода в нем связаны в шестичленный цикл, имеющий двойные связи. Но бензол вел себя совсем не так, как другие непредельные соединения: значительно легче вступал в реакции замещения, чем *присоединения*, не разрушался под действием окислителей, например азотной кислоты, а давал продукт замещения — нитробензол. Его гидроксильное производное — фенол C_6H_5OH — в отличие от *спиртов* проявляло свойства кислоты средней силы и поэтому было названо карболовой кислотой. Такого же рода особенности поведения характерны и для других циклических *углеводородов* с сопряженными двойными связями — толуола, нафталина, фенантрена, антрацена и т. д.

Введение нитрогрупп NO_2 в молекулы органических, в частности ароматических, соединений при действии нитрующих агентов, например азотной кислоты, называется н и т р о в а н и е м. На основе нитрования получают взрывчатое вещество — тринитротолуол (тротил, или тол).

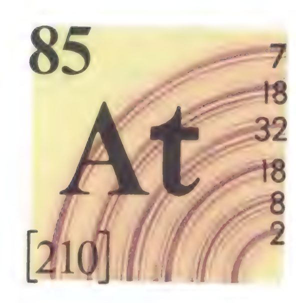
Начиная с середины XIX в. химия ароматических соединений стала быстро развиваться и вещества этого класса начали применяться в технике и лабораторной практике. Среди крупнейших химиков, посвятивших свою деятельность изучению ароматических соединений, важную роль играли русские ученые.

В 1842 г. русский ученый *Н. Н. Зинин* путем восстановления нитробензола получил ароматический амин — анилин $C_6H_5NH_2$. Анилин и другие ароматические амины широко используются в промышленности для изготовления красителей, различных фармацевтических препаратов, фотореагентов, взрывчатых веществ, *пластических масс* и т. д.

Ароматические соединения в большом количестве содержатся в каменноугольной смоле, добываемой при коксовании угля (см. *Кокс и коксование*). Поскольку возросло промышленное значение этих соединений, возникла проблема получения их из углеводородов нефти. Она была успешно решена *Н. Д. Зелинским* и его последователями, предложившими способ получения ароматических соединений из *насыщенных углеводородов* при нагревании их в присутствии катализаторов.

АСТАТ

Астат (лат. Astatum) — радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 85; астатом завершается подгруппа *галогенов*.



Астат — второй, после *технеция*, синтезированный элемент. Его синтез осуществили в 1940 г. американские ученые Д. Корсон, К. Маккензи и Э. Сегре по ядерной реакции: $^{209}Bi + \alpha \rightarrow ^{211}At + 2n$. Все известные изотопы астата (их более 20) короткоживущи — период полураспада самого долгоживущего из них ^{210}At всего 8,3 ч. Отсюда и название элемента (от греческого слова «астатос» — «неустойчивый, нестабильный»). Поэтому астат нельзя накопить в весовых количествах и практически нельзя выделить в свободном виде.

Все сведения о свойствах астата были получены при работе с очень малыми количествами соединений этого элемента. Максимальное количество At, с которым работали исследователи, составляло $2 \cdot 10^{-9}$г. Установлено, что температура плавления At равна 244° С, температура кипения — 309° С. Химия астата разнообразна и интересна. Он похож на *иод*, но имеет более металлический характер и обнаруживает некоторое сходство с *полонием*.

Астат проявляет свойства и неметалла (галогена) и металла. Такое сочетание свойств обусловлено положением астата в периодической системе: он является наиболее тяжелым (и, следовательно, наиболее «металлическим») элементом группы галогенов.

С помощью тщательных радиометрических измерений удалось доказать существование нескольких изотопов астата в природе.

Практическое применение астата пока ограничено лишь сравнительно узкой областью радиохимических исследований.

АТОМ

Это понятие возникло еще в античном мире (в переводе с греческого «атом» означает «неделимый»). Хотя представления об атомах использовались наукой на протяжении многих столетий, даже в конце XIX в. ученые еще не знали об устройстве атома. Он рассматривался как бесструктурная материальная частица, предел делимости вещества. Считалось, что разновидностей атомов столько, сколько может существовать *химических элементов*, и что все атомы данного элемента совершенно одинаковы. Ученые полагали также, что атомы неизменны, т. е. атом одного элемента не может превращаться в атом другого. Единственной количественной характеристикой атома был атомный вес (это понятие ввел в 1803 г. английский ученый *Д. Дальтон*, см. *Атомно-молекулярное учение*). Величины атомных весов химических элементов легли в основу *периодического закона*, открытого *Д. И. Менделеевым* в 1869 г.

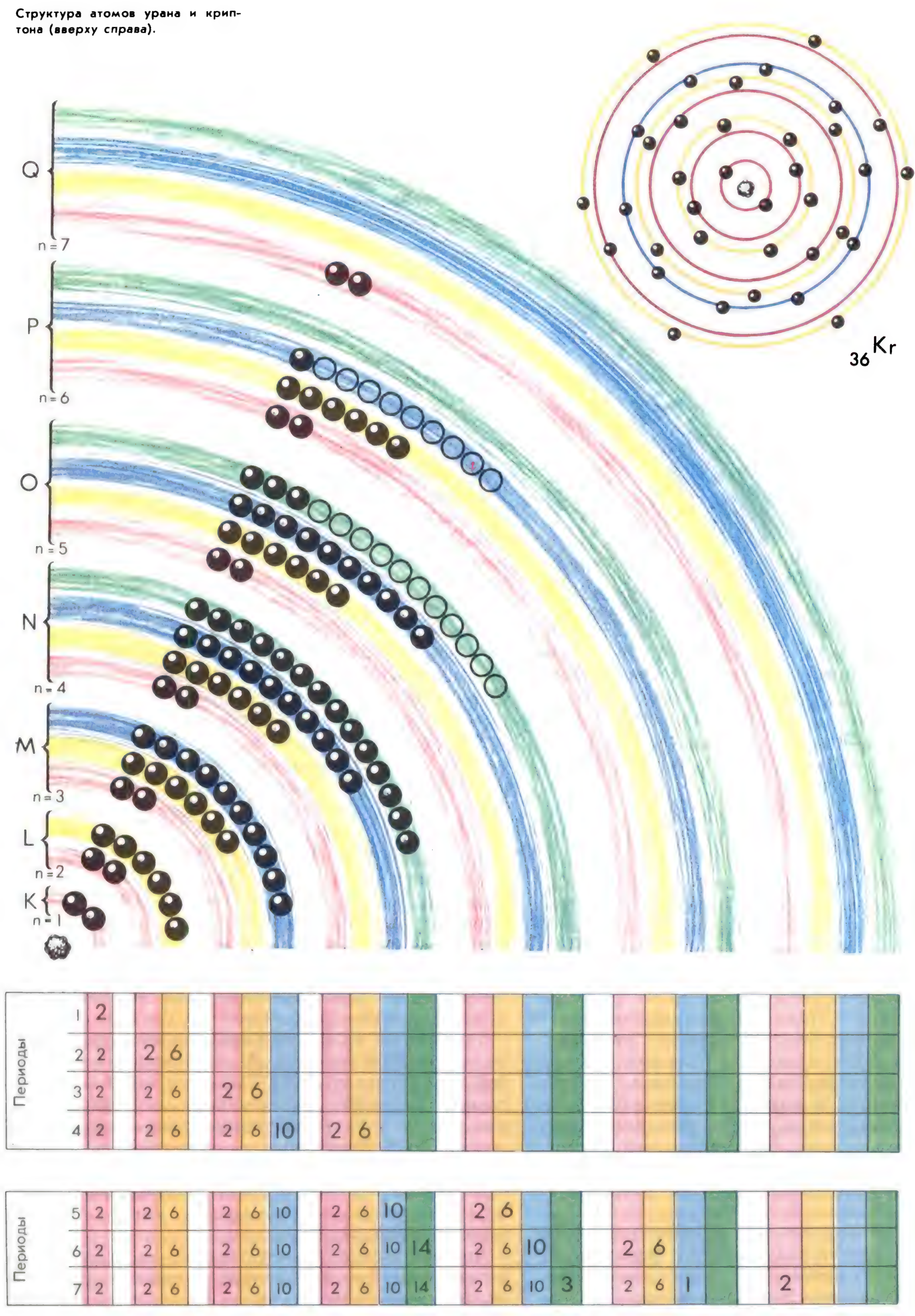
Совершившиеся в 1890-х гг. научные открытия рентгеновских лучей (1895), явления *радиоактивности* (1896) и *электрона* (1897) произвели революцию в естествознании и, в частности, способствовали кардинальному пересмотру представлений о структуре и свойствах материи. Английский ученый Э. Резерфорд предложил ядерную (планетарную) модель атома (1911). В ней атом рассматривался как состоящий из центрального положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. У этой модели был существенный недостаток: вращаясь вокруг ядра, электроны постепенно теряли энергию и рано или поздно должны были упасть на ядро. Так утверждали законы классической электродинамики. Следовательно, любой атом в конечном счете был обречен на разрушение.

Противоречия резерфордовской атомной модели преодолел в 1913 г. датский физик Н. Бор, который применил к ней идею о квантах, высказанную еще в 1900 г. немецким физиком М. Планком. Электроны в атомах движутся не по всевозможным орбитам, а лишь по определенным, квантованным, как считал Н. Бор, и, находясь на них, электроны не теряют энергии. Лишь когда электрон «перескакивает» с одной орбиты на другую, его энергетическое состояние изменяется. При этом излучается или поглощается квант света — фотон. Тем самым удалось объяснить особенности и закономерности оптических спектров химических элементов (см. *Спектральный анализ*). Так сформировалось представление о современной модели атома, которую называют моделью Резерфорда — Бора.

Что касается строения атомного ядра, то сначала полагали, что оно состоит из *протонов* и ядерных электронов. Протонно-электронная модель встречала все большее число противоречий, пока не появились серьезные сомнения в ее справедливости. Открытие в 1932 г. *нейтрона* позволило советскому ученому Д. Д. Иваненко и немецкому В. Гейзенбергу предложить протонно-нейтронную модель ядра, которая и стала общепринятой.

Итак, атом — мельчайшая частица химического элемента — оказался сложным, а во многих отношениях и уникальным материальным образованием природы. Он построен из трех видов элементарных

Структура атомов урана и криптона (вверху справа).



1	2																											
2	2		2	6																								
3	2		2	6		2	6																					
4	2		2	6		2	6	10		2	6																	

5	2		2	6		2	6	10		2	6	10			2	6												
6	2		2	6		2	6	10		2	6	10	14		2	6	10			2	6							
7	2		2	6		2	6	10		2	6	10	14		2	6	10	3		2	6	1			2			

Формула атома урана $1s^2 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6 3d^{10}\ 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}\ 5s^2 5p^6 5d^{10}\ 6s^2 6p^6\ 7s^2 6d^1 5f^3$

частиц — протонов, нейтронов и электронов, причем эти частицы принадлежат к разным классификационным группам. Ядерные протоны и нейтроны (их часто объединяют общим названием «нуклоны») относятся к барионам, тогда как электроны — к лептонам. Атом как устойчивая материальная структура интересен еще и тем, что в нем проявляются различные виды так называемых фундаментальных взаимодействий: сильное, электромагнитное, слабое и гравитационное. Они резко отличаются друг от друга по интенсивности и по радиусу действия.

В основе ядерных сил, которые действуют между протонами и нейтронами в ядре, лежит сильное взаимодействие. Радиус его действия не превышает 10^{-13} см; именно такие линейные размеры имеют атомные ядра.

В ядерных силах важную роль играет и электромагнитное взаимодействие (отталкивание между протонами), но главной сферой его действия является структура атома в целом (притяжение электронов к ядру, взаимодействие между электронами). Именно оно определяет строение электронных оболочек атома. По существу, вся химия основана на электромагнитном взаимодействии. По интенсивности оно примерно в 100 раз «слабее» сильного. Поэтому линейные размеры атома превосходят размеры ядра примерно в 10^5 раз, и средние линейные размеры атома определяются величинами 10^{-8} см. Таким образом, средний объем ядра (10^{-36} см^3) оказывается незначительным по сравнению со средним объемом атома (10^{-24} см^3).

Слабое взаимодействие лежит, в частности, в основе объяснения β-нестабильности ядер (см. *Радиоактивность*). Оно примерно в 10^{10} раз менее интенсивно, чем сильное.

Наконец, гравитационное взаимодействие — наиболее слабое из всех четырех видов, радиус его действия безграничен, и ему подчинена вся материя (назовем хотя бы закон всемирного тяготения). Какую именно роль гравитационное взаимодействие выполняет в атомах, пока еще не выяснено.

Одна из уникальных особенностей атома состоит в том, что для него характерна сферичная пространственная симметрия.

Учение о строении атома сыграло колоссальную роль в химии и физике XX в. В частности, на основе атомной модели были вскрыты глубинные физические причины периодического изменения свойств химических элементов и развита теория *периодической системы* Менделеева. Здесь решающее значение имело установление закономерностей формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z — заряда атомного ядра (см. *Периодическая система химических элементов*).

В 1913 г. нидерландский ученый А. ван ден Брук предположил, а английский физик Г. Мозли доказал, что заряд ядра атома Z численно равен порядковому номеру соответствующего элемента в периодической системе. Тем самым атомная модель была связана с периодической системой элементов. Н. Бор установил основные закономерности формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z и объяснил физическую причину периодического изменения свойств химических элементов.

Атомистика конца XIX в. объявляла атомы неизменными, отрицала возможность превращения атомов одного элемента в атомы другого. Изучение явления *радиоактивности* опровергло это положение. Оказалось, что радиоактивное излучение сопровождается превращаемостью элементов. В 1919 г. Э. Резерфорд впервые наблюдал явление искусственного превращения элементов: азот, облучавшийся α-частицами, превращался в кислород. В настоящее время известно несколько десятков типов *ядерных реакций*, приводящих к превращению химических элементов.

Атомистика конца прошлого века преимущественно полагала, что число разновидностей атомов соответствует числу существующих на Земле химических элементов. И этот ее тезис оказался неправильным. В начале XX в. было открыто около 40 радиоактивных веществ. Среди них обнаруживались такие совокупности, члены которых, хотя и различались по величине атомного веса, оказывались совершенно идентичными по своим химическим и спектральным характеристикам. Разновидности атомов радиоактивных элементов, имеющие одинаковые химические свойства и в то же время различающиеся по атомным весам, английский ученый Ф. Содди в 1913 г. назвал *изотопами*. Вскоре было показано (главным образом, благодаря работам английского физика Ф. Астона), что и многие стабильные элементы являются смесью нескольких изотопов.

Сейчас известно около 2000 разновидностей атомов химических элементов. Из них примерно 280 приходится на долю стабильных изотопов; 46 — на долю природных, естественно радиоактивных изотопов, сгруппированных в радиоактивные семейства тория-232, урана-238 и урана-235. Все остальные получены искусственно, в том числе более 150 изотопов *трансурановых элементов*. Пока неизвестен предел существования атомов по величине Z. На сегодняшний день удалось лишь синтезировать атомы с максимальным значением $Z = 110$.

Важнейшая количественная характеристика атома — его атомная масса. В качестве единицы атомной массы принята 1/12 часть средней массы природного *углерода*, состоящего из двух изотопов с массами 12 и 13. Ранее употреблялась кислородная шкала O = 16. Атомные массы последовательно возрастают по мере увеличения Z. Только в трех случаях (аргон — калий, кобальт — никель и теллур — иод) атомная масса предыдущего элемента больше атомной массы последующего.

Другой важной количественной характеристикой атома является его радиус. Величины радиусов рассчитываются теоретически, поскольку экспериментальных методов их определения не существует.

Ныне используют значения так называемых орбитальных радиусов. В среднем они соответствуют расстояниям от ядра до максимума плотности электронов на отдельных орбиталях атомов. Радиус внешней орбитали определяет величину атомного или ионного орбитального радиуса (они обозначаются как $r_{орб}$ и $r_{орб}^{n+}$ соответственно). Величины орбитальных радиусов периодически изменяются по мере роста Z. Они имеют максимальные значения у атомов *щелочных металлов* и минимальные — у атомов *инертных газов*. Расчеты показывают, что наибольшее значение $r_{орб}$ из всех известных элементов достигает у атома *цезия* (2,518), тогда как у его тяжелого аналога *франция* орбитальный радиус меньше (2,447). По «привычным» меркам размеры атомов ничтожны (порядка 10^{-8} см). Однако благодаря применению специальных электронных микроскопов удалось сфотографировать отдельные атомы тяжелых элементов (например, *урана*).

Наконец, в атомистике давно использовалась величина атомного объема. Это объем 1 грамм-атома элемента, равный частному от деления атомной массы на плотность *простого вещества* в твердом состоянии. По величине атомного объема можно составить представление о пространстве, которое занимает атом того или иного элемента, поскольку 1 грамм-атом любого элемента содержит $6{,}0238 \cdot 10^{23}$ атомов. Кривая изменения атомных объемов в зависимости от Z также имеет периодический характер.

Согласно теории Н. Бора, который разработал представления о последовательности формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z, электроны группируются в определенные оболочки. Каждая из оболочек (их последовательность изображается латинскими буквами K, L, M, N, O, P, Q) содержит конечное число электронов: K-оболочка, ближайшая к ядру,— 2, вторая (L) — 8, третья (M) — 18, четвертая (N) — 32 электрона и т. д. Отсюда видно, что емкость оболочек описывается выражением $2n^2$, где n — номер оболочки. В свою очередь, электроны каждой оболочки группируются в подоболочки, причем число подоболочек равно номеру оболочки; их принято обозначать латинскими буквами s, p, d, f, g..., а количества электронов в них соответственно равны 2, 6, 10, 14, 18...

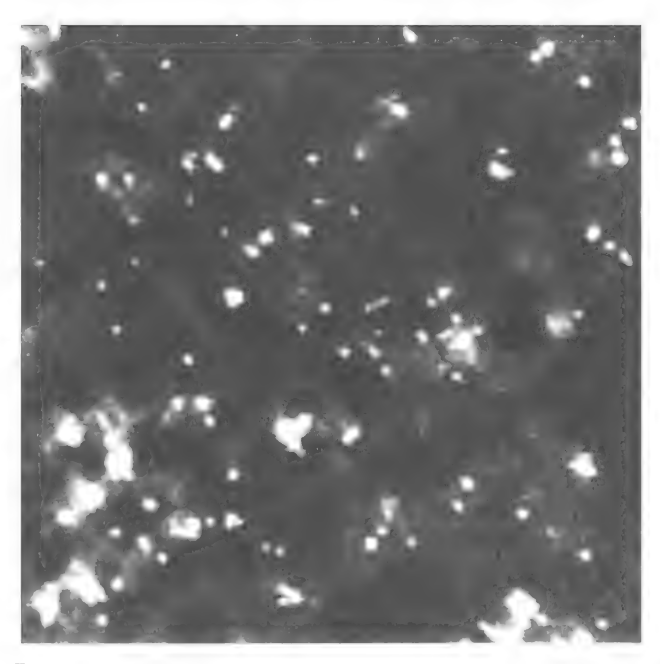
В соответствии с представлениями Н. Бора реальная схема формирования электронных конфигураций атомов в зависимости от возрастания Z записывается следующим образом:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} \ldots$$

Причем эта последовательность не вытекает из какой-либо строгой физической теории, а опирается, в частности, на особенности химических свойств элементов и характеристики их спектров.

Хотя представления Бора широко используются до сих пор, действительная физическая модель атома была создана благодаря квантовой механике.

Изображение атомов урана (светлые пятна) на тонкой подложке из углерода (при увеличении в 7,5 млн. раз). Микрофотография получена с помощью микроскопа с атомным разрешением.



В квантовомеханической модели атома состояние каждого электрона описывается так называемой волновой функцией или атомной орбиталью. Волновые функции выводятся из уравнения, предложенного в 1926 г. австрийским физиком Э. Шрёдингером. С точки зрения математики, это дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0.$$

В этом уравнении m — масса электрона, e — его заряд, r — расстояние от ядра, E — полная энергия электрона, x, y, z — координаты электрона, $\hbar$ — постоянная Планка. Уравнение Шрёдингера имеет точное решение только для атома *водорода*. Что касается величины ψ, то она и является волновой функцией (см. *Квантовая химия*).

Каждая атомная орбиталь описывается тремя целочисленными квантовыми числами: главным (n), орбитальным (l) и магнитным (m_l). Главное квантовое число n в принципе может принимать любое целочисленное значение, начиная с 1; атомы всех известных в настоящее время элементов не содержат электронов, отвечающих атомным орбиталям с $n > 7$. Таким образом, n характеризует энергию электрона на соответствующей орбитали и чем оно меньше, тем меньше орбитальная энергия электрона (причем эти энергии имеют отрицательное значение). Кроме того, n определяет размер соответствующего электронного облака: чем больше n, тем более электрон удален от ядра.

Второе, орбитальное (или побочное) квантовое число l может принимать любые значения от 0 до $n-1$. При этом для $n=1$ l может равняться только 0; для $n=2$ $l=0$ и 1; для $n=3$ $l=0,1$ и 2; для $n=4$ $l=0,1,2$ и 3... Это квантовое число определяет значение орбитального момента количества движения электрона, находящегося на данной орбитали, и форму соответствующего электронного облака.

Третье, магнитное квантовое число m_l принимает любые значения от $-l$ до $+l$, включая нулевое, т. е. $m_l=0, \pm1, \pm2, \pm3... \pm l$. Оно характеризует расположение соответствующей орбитали в пространстве атома. Отсюда следует, что значению $l=0$ (s-электроны) отвечает только одна орбиталь; $l=1$ (p-электроны) — три орбитали; $l=2$ (d-электроны) — пять орбиталей и $l=3$ (f-электроны) — семь орбиталей.

И все-таки квантовые числа n, l, m_l еще не дают исчерпывающего определения движения электронов в атомах. Электроны в атомах различаются еще одной характеристикой — собственным моментом количества движения, называемым спином. Этот момент описывается квантовым числом m_s — спиновым, которое может иметь только два значения: $-1/2$ и $+1/2$.

Перечисленные четыре квантовых числа (n, l, m_l, m_s) в общем и целом характеризуют движение электронов в атоме. Каких-либо других численных характеристик атома, которые не зависели бы от этой «четверки», не существует. Они определяют энергию электрона, размер и форму электронного облака и спиновой момент. В атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Это фундаментальное правило носит название принципа Паули (в честь швейцарского физика-теоретика В. Паули, сформулировавшего его).

Однако даже квантовомеханическая модель атома не внесла окончательной ясности в фундаментальные закономерности формирования электронных конфигураций атомов. Это задача науки будущего.

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Ведущей идеей атомно-молекулярного учения, составляющего фундамент современной физики, химии и естествознания, является идея дискретности (прерывности строения) вещества.

Первые представления о том, что вещество состоит из отдельных неделимых частиц, появились в глубокой древности и поначалу разрабатывались в русле общих философских представлений о мире. Например, некоторые философские школы Древней Индии (I тыс. до н. э.) признавали не только существование первичных неделимых частиц вещества (ану), но и их способность соединяться друг с другом, образуя новые частицы. Аналогичные учения существовали и в других странах древнего мира. Наибольшую известность и влияние на последующее развитие науки оказала древнегреческая атомистика, создателями которой были Левкипп (V в. до н. э.) и Демокрит (р. ок. 460 до н. э.— ум. ок. 370 до н. э.). «Причинами всех вещей,— писал древнегреческий философ и ученый Аристотель (384—322 до н. э.), излагая демокритовское учение,— являются определенные различия в атомах. А различий этих три: форма, порядок и положение». В работах самого Аристотеля встречается важное понятие о миксисе — однородном соединении, образованном из различных веществ. Позднее древнегреческий философ-материалист Эпикур (342—341 до н. э.— 271—270 до н. э.) ввел понятие о массе атомов и их способности к самопроизвольному отклонению во время движения.

Важно отметить, что, по мысли многих древнегреческих ученых, сложное тело — это не простая смесь *атомов*, а качественно новое целостное образование, наделенное новыми свойствами. Однако у греков еще не выработалось понятие об особых «многоатомных» частицах — *молекулах*, промежуточных между атомами и сложными телами, которые были бы мельчайшими носителями свойств тел.

В средние века наблюдалось резкое ослабление интереса к античному атомизму. Церковь обвиняла древнегреческие философские учения в утверждении того, что мир возник из случайных сочетаний атомов, а не по воле божьей, как того требовала христианская догма.

В XVI—XVII вв. в обстановке общекультурного и научного подъема начинается возрождение атомизма. В этот период передовые ученые разных стран: Г. Галилей (1564—1642) в Италии, П. Гассенди (1592—1655) во Франции, Р. Бойль (1627—1691) в Англии и другие — провозгласили принцип: не искать истину в Священном писании, а «непосредственно» читать книгу природы

П. Гассенди и Р. Бойлю принадлежит главная заслуга в дальнейшей разработке античной атомистики. Гассенди ввел понятие о *молекуле*, под которой он понимал качественно новое образование, составленное путем соединения нескольких атомов. Широкую программу создания корпускулярной философии природы предложил Р. Бойль. Мир корпускул, их движение и «сплетение», по мысли английского ученого, весьма сложны. Мир в целом и его мельчайшие частицы — это целесообразно устроенные механизмы. Корпускулы Бойля — это уже не первичные недробимые атомы античных философов, а сложное целое, способное менять свое строение путем движения.

«С тех пор, как я прочитал Бойля,— писал М. В. Ломоносов,— мною овладело страстное желание исследовать мельчайшие частицы». Великий русский ученый *М. В. Ломоносов* (1711—1765) развил и обосновал учение о материальных атомах и

корпускулах. Он приписывал атомам не только неделимость, но и активное начало — способность к движению и взаимодействию. «Нечувствительные частицы должны различаться массою, фигурою, движением, силою инерции или расположением». Корпускулы однородных тел, по Ломоносову, «состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом... Корпускулы разнородны, когда элементы их различны или соединены различным образом или в различном числе». Лишь потому, что изучение массовых отношений в начале XVIII в. только начиналось, Ломоносов не смог создать количественное атомно-молекулярное учение.

Это сделал английский ученый *Д. Дальтон* (1766—1844). Он рассматривал ***атом*** как мельчайшую частицу химического элемента, отличающуюся от атомов других элементов прежде всего массой. ***Химическое соединение***, по его учению, представляет собой совокупность «сложных» (или «составных») атомов, содержащих определенные, характерные лишь для данного сложного вещества количества атомов каждого элемента. Английский ученый составил первую таблицу атомных масс, но в силу того, что его представления о составе молекул зачастую опирались на произвольные допущения, основанные на принципе «наибольшей простоты» (например, для воды он принял формулу OH), эта таблица оказалась неточной.

В 1808 г. французский ученый *Ж. Л. Гей-Люссак* (1778—1850) сформулировал закон, согласно которому объемы реагирующих газов относятся друг к другу как небольшие целые числа. Однако Дальтон полагал, что в реакциях между газообразными ***простыми веществами*** участвуют атомы этих веществ, и считал на этом основании, что, например,

ДЖОН ДАЛЬТОН (1766—1844)



Английский физик и химик, создатель химической атомистики, ввел в химию понятие об атомном весе, член Лондонского королевского общества (английской академии наук).

Наблюдая за атмосферными явлениями, Дальтон заинтересовался составом воздуха. Изучение состава и свойств воздуха привело его к открытию газовых законов: закона парциальных давлений в газовых смесях (1801), закона теплового расширения газов (1802) и закона растворимости газов в жидкостях (1803). Эти законы стали важными вехами на пути создания теории состава газов — физической атомистики. Приняв гипотезу о различной величине атомов газов, окруженных тепловой оболочкой, Дальтон объяснил такие физические явления, как расширение газов при нагревании, характер диффузии газов, зависимость их давления от внешних условий.

Различие в величине атомов газов привело Дальтона к необходимости допустить и различную их массу (вес). Так от физической атомистики он перешел в 1803 г. к созданию химической атомистики. Основными положениями химической атомистики Дальтона были следующие:

1. Материя состоит из мельчайших частиц — неделимых атомов, которые не создаются и не разрушаются.

2. Все атомы одного элемента одинаковы по величине и имеют одинаковую массу (вес).

3. Атомы различных элементов обладают различной массой и размерами.

4. Сложные частицы («сложный атом») состоят из определенного числа входящих в это вещество различных атомов.

5. Масса сложной частицы определяется суммой масс составляющих ее атомов элементов.

Положив в основу своей атомистической теории представление об относительном атомном весе (массе), Дальтон ввел в химию количественную характеристику атомов и тем самым окончательно доказал их материальность. Атомная масса стала в дальнейшем одной из основных характеристик веществ. Дальтон считал, что атомы различных элементов имеют неодинаковые размеры и массу. Представления о разных размерах атомов различных веществ и зачастую неправильное определение состава соединений нередко приводили Дальтона к неверному определению масс исследуемых веществ.

В 1803 г. Дальтон составил первую таблицу относительных атомных и молекулярных масс веществ. За единицу он принял атомную массу водорода. В этой таблице впервые были установлены относительные массы *водорода, кислорода, азота, углерода,* аммиака, оксидов серы, *азота* и других веществ.

Заслуга Дальтона в развитии химии огромна: он впервые сделал атомистику основой химических знаний и наметил верный путь количественного определения состава веществ (см. *Атомно-молекулярное учение*). Большое значение для становления химии имели результаты работ Дальтона по развитию «химического языка»: изображению атомов различных элементов и образующихся при их соединении молекул (см. *Номенклатура химическая*).

из одного объема азота и одного объема кислорода должен образовываться только один объем оксида азота (NO): N+O→NO, а не два, как экспериментально установил Гей-Люссак.

В 1811 г. итальянский ученый *А. Авогадро* (1776—1856) дополнил атомно-молекулярное учение двумя гипотезами, впоследствии полностью подтвердившимися:

1) в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении находится одинаковое число молекул;

2) молекулы простых газов содержат четное число атомов, как правило, равное двум.

Открытие Авогадро давало в руки химиков простой и правильный метод определения молекулярных масс: отношение молекулярных масс двух газов равно отношению их плотностей. Но к сожалению, число атомов в молекулах простых газов и паров Авогадро не конкретизировал, да и не мог этого сделать, что почти на 40 лет задержало признание его идей химиками, хотя многие ученые, как, например, французский физик А. Ампер (1775—1836), высказывали уже аналогичные мысли. Только к началу 1840-х гг. появились химические доказательства двухатомности молекул *водорода, кислорода, азота, галогенов*.

Кроме того, в первой половине XIX в. многие химики не верили в возможность определения истинных атомных масс и предпочитали пользоваться эквивалентами, которые можно было найти экспериментально. Поэтому одному и тому же соединению приписывались разные формулы, а это вело к установлению неправильных атомных и молекулярных масс.

Одними из первых, кто начал борьбу за реформу теоретической химии, были французские ученые Ш. Жерар (1816—1856) и О. Лоран (1807—1853), которые создали правильную систему атомных масс

АМЕДЕО АВОГАДРО (1776—1856)



Итальянский химик и физик, член Академии наук в Турине, один из создателей *атомно-молекулярного учения*, открыл закон, получивший впоследствии его имя.

Продолжая семейную традицию, Авогадро стал авдокатом. Однако интерес к естественным наукам, пробудившийся у него в молодости, круто изменил его жизненный путь. В 1806 г. он начинает преподавать физику в Туринском университете. Наиболее важными работами Авогадро для развития основных положений химии были три статьи, опубликованные в 1811—1821 гг. В этих статьях сформулированы важнейшие выводы, которые легли впоследствии в основу атомно-молекулярного учения.

Авогадро первым начал систематически определять качественный и количественный состав соединений из отношения объемов образующих их газообразных веществ. Это позволило ему правильно установить формулы таких важных соединений, как аммиак, оксиды азота, сероводород, этилен, метан и др. Авогадро записал формулу воды H_2O в отличие от предложенной *Дальтоном* HO, углекислого газа — CO_2 вместо принятого ранее CO, оксида углерода (II) — CO вместо C_2O, метана CH_4 — ранее CH_2, этилена — C_2H_4 вместо CH (все формулы записаны на основании современных представлений об относительной атомной массе различных элементов и с использованием современной химической символики).

Авогадро открыл закон, позволивший определять количественные характеристики газообразных веществ, который с того времени стал общепризнанным: в одинаковых объемах различных газов находится одинаковое количество молекул при одних и тех же условиях (таких, как температура и давление). Этот закон носит имя его первооткрывателя.

Авогадро постулировал, что даже такие простые газообразные вещества, как *азот, кислород, водород*, существуют в виде двухатомных молекул, а не атомов, как предполагали *Дж. Дальтон*, а впоследствии *Й. Берцелиус*.

На основании этих рассуждений Авогадро предложил простой и надежный способ определения относительных масс молекул газообразных веществ делением их плотностей на плотность водорода, принятую ученым за эталон.

Сопоставив установленные таким образом молекулярные массы газообразных веществ с их составом, Авогадро нашел молекулярные и атомные массы *кислорода, азота, углерода, серы, фосфора, хлора* близкими к их современным значениям.

Дальнейшее развитие молекулярной теории Авогадро привело во второй половине XIX в. к четкой формулировке важнейших понятий химии: *атом, молекула*, эквивалент и к становлению одного из теоретических оснований химии — атомно-молекулярного учения.

и химических формул. В 1856 г. русский ученый *Д. И. Менделеев* (1834—1907), а затем независимо от него итальянский химик *С. Канниццаро* (1826—1910) предложили метод вычисления молекулярной массы соединений по удвоенной плотности их паров относительно водорода. К 1860 г. этот метод определился в химии, что имело решающее значение для утверждения атомно-молекулярной теории. В своем выступлении на Международном конгрессе химиков в Карлсруэ (1860) Канниццаро убедительно доказал правильность идей Авогадро, Жерара и Лорана, необходимость их принятия для верного определения атомных и молекулярных масс и состава химических соединений. Благодаря работам Лорана и Канниццаро химики осознали различие между той формой, в которой элемент существует и вступает в реакции (например, для водорода это H_2), и той формой, в которой он присутствует в соединении (HCl, H_2O, NH_3 и т. д.). В итоге конгрессом были приняты следующие определения атома и молекулы: молекула — «количество тела, вступающее в реакции и определяющее химические свойства»; атом — «наименьшее количество элемента, входящее в частицы (молекулы) соединений». Было также принято предложение считать понятие об «эквиваленте» эмпирическим, не совпадающим с понятиями «атом» и «молекула».

Установленные С. Канниццаро атомные массы послужили Д. И. Менделееву основой при открытии *периодического закона химических элементов.* Решения конгресса благотворно повлияли на развитие *органической химии*, ибо установление формул соединений открыло путь для создания структурной химии.

Таким образом, к началу 1860-х гг. атомно-молекулярное учение сформировалось в виде следующих положений.

1. Вещества состоят из молекул. Молекулой называется наименьшая частица вещества, обладаю-

ЖОЗЕФ ЛУИ ГЕЙ-ЛЮССАК (1778—1850)



Французский физик и химик, академик Парижской Академии наук.

В 1802 г. Гей-Люссак, независимо от *Дж. Дальтона*, открыл закон теплового расширения газов. В 1808 г. на основе опытных данных он сформулировал закон простых объемных отношений реагирующих газов: при постоянных давлениях и температурах объемы взаимодействующих газов и продуктов превращения относятся как простые целые числа 1:2:3, т. е. один объем газа взаимодействует с одним, двумя или максимум тремя объемами другого газа. Объемы продуктов реакции также находятся в простейшем отношении с объемами исходных газообразных веществ (эти законы называют газовыми законами Гей-Люссака). Измерив объемы взаимодействующих газов, Гей-Люссак правильно установил состав аммиака и пяти оксидов азота. Этим он подтвердил закон простых объемных отношений, который оказал значительное влияние на формирование *атомно-молекулярного учения*.

Вместе с известным французским химиком Л. Тенаром Гей-Люссак занялся исследованием природы различных *химических элементов*. Работы Гей-Люссака и Тенара обогатили химию открытием *бора*, доказательством элементарной природы *хлора, иода, щелочных металлов*. Исследователи получили также много новых неорганических соединений: пероксиды *калия, натрия, бария, кальция*, трихлорид *фосфора*, серноватистую и серноватую кислоты и др.

Гей-Люссак изучил состав галогеноводородных кислот и синильной кислоты и подтвердил правильность бытовавших ранее представлений (см. *К. Л. Бертолле, Г. Дэви*) о существовании бескислородных кислот. Гей-Люссак назвал их водородными кислотами (см. *Кислоты*).

Характерной особенностью работ Гей-Люссака было детальное изучение свойств полученных им новых веществ. При этом нередко возникали новые направления исследований. Так, получив в 1815 г. дициан C_2N_2, ученый приступил к исследованию его свойств. При этом он обнаружил, что образующийся из дициана циан CN ведет себя как простой элемент — при реакциях переходит без изменений из одного соединения в другое. Это наблюдение сыграло в дальнейшем большую роль в создании одной из первых теорий *органической химии* — теории радикалов.

Аналитическая химия обязана Гей-Люссаку совершенствованием объемных методов анализа: хлориметрии (с помощью хлоросодержащих соединений), алкалиметрии (с помощью щелочей), ацидометрии (с помощью кислот). Ученый улучшил методы элементного анализа органических соединений.

Труды Гей-Люссака способствовали также развитию одного из основных процессов химической промышленности того времени — производства серной кислоты. Изобретенная ученым башня для поглощения оксидов азота сделала этот процесс более производительным, серную кислоту — значительно дешевле, а природу, окружающую сернокислотные заводы,— гораздо чище.

щая его химическими свойствами. Многие физические свойства вещества — температуры кипения и плавления, механическая прочность, твердость и т. д.— обусловлены поведением большого числа молекул и действием межмолекулярных сил.

2. Молекулы состоят из атомов, которые соединяются друг с другом в определенных отношениях (см. *Молекула; Химическая связь; Стехиометрия*).

3. Атомы и молекулы находятся в постоянном самопроизвольном движении.

4. Молекулы *простых веществ* состоят из одинаковых атомов (O_2, O_3, P_4, N_2 и т. д.); молекулы сложных веществ — из разных атомов (H_2O, HCl).

5. В ходе *химических реакций* происходит изменение состава молекул и перегруппировка атомов, в результате чего образуются молекулы новых *химических соединений*.

6. Свойства молекул зависят не только от их состава, но и от способа, которым атомы связаны друг с другом (см. *Химического строения теория*; *Изомерия*).

Современная наука развила классическую атомно-молекулярную теорию, а некоторые ее положения были пересмотрены.

Было установлено, что атом не является неделимым бесструктурным образованием. Об этом, впрочем, догадывались и многие ученые в прошлом веке.

Выяснилось, что далеко не во всех случаях частицы, образующие вещество, представляют собой молекулы. Многие химические соединения, особенно в твердом и жидком состоянии, имеют ионную структуру, например *соли*. Некоторые вещества, например *инертные газы*, состоят из отдельных атомов, слабо взаимодействующих между собой даже в жидком и твердом состояниях. Кроме того, вещество может состоять из частиц, образованных путем объединения (ассоциации) нескольких молекул. Так, химически чистая вода образована не только отдельными молекулами H_2O, но и полимерными молекулами $(H_2O)_n$, где $n = 2-16$; одновременно в ней присутствуют гидратированные ионы H^+ и OH^-. Особую группу соединений составляют коллоидные

СТАНИСЛАО КАННИЦЦАРО (1826—1910)



Итальянский химик, один из основателей *атомно-молекулярного учения*, внес значительный вклад в развитие *органической химии*.

В 1849 г. Канниццаро был осужден на казнь за участие в восстании против неаполитанского короля и 11 лет вынужден был жить в изгнании. Только в 1860 г. он смог вернуться на родину вместе с отрядом гарибальдийцев, освободившим Сицилию от королевской власти.

С 1851 по 1855 г. Канниццаро преподавал химию, физику и механику в Национальном колледже в маленьком городе Алессандрии на севере Италии. За это время он сумел провести важные исследования по органической химии: открыл первый ароматический спирт — бензиловый — и получил некоторые его производные (хлористый бензоил, бензилацетат), впервые изучил превращения ароматических альдегидов в спирты, спиртов — в кислоты и углеводороды. В 1853 г. Канниццаро открыл реакцию одновременного окисления и восстановления бензилового альдегида под действием щелочи в бензиловый спирт и соль бензойной кислоты. Впоследствии эта реакция получила имя Канниццаро. В настоящее время реакция одновременного окисления-восстановления альдегидов используется для объяснения спиртового брожения, при изучении химических свойств органических соединений, для промышленного получения различных спиртов.

В 1856 г. Канниццаро пригласили заведовать кафедрой химии в университете Генуи. При подготовке к лекциям ученый столкнулся с вопиющими противоречиями в трактовке основных в химии понятий — *атом, молекула*, эквивалент.

В 1858 г. в одном из итальянских журналов появилась статья Канниццаро «Краткий очерк курса химической философии». В этой работе ученый провел реформу атомно-молекулярной теории. В чем же она заключалась? Канниццаро вслед за А. Авогадро показал, что вещества состоят из атомов и молекул. Он предложил надежные пути определения атомных и молекулярных масс и состава химических соединений на основании положений молекулярной теории Авогадро. Для газообразных веществ по плотности их паров, учитывая объемные отношения образующихся исходных газов; для твердых веществ, которые нельзя перевести в газообразные соединения (большинство металлов),— с учетом величин атомных теплоемкостей. После доклада Канниццаро на Международном конгрессе химиков в немецком городе Карлсруэ (1860) большинство ученых приняли близкие к современным определения основных химических понятий — атома и молекулы. Большие заслуги С. Канниццаро в становлении атомно-молекулярного учения были отмечены избранием его почетным членом многих зарубежных академий и научных обществ; с 1889 г. он был избран иностранным членом-корреспондентом Петербургской Академии наук.

растворы. И наконец, при нагревании до температур порядка тысяч и миллионов градусов вещество переходит в особое состояние — п л а з м у, которая представляет собой смесь *атомов*, положительных *ионов, электронов* и атомных ядер.

Оказалось, что количественный состав молекул при одинаковом качественном составе может меняться иногда в широких пределах (например, оксид азота может иметь формулу N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, NO_3), при этом если рассматривать не только нейтральные молекулы, но и молекулярные ионы, то границы возможных составов расширяются. Так, молекула NO_4 неизвестна, но недавно был открыт ион NO_4^{3-}; не существует молекулы CH_5, но известен катион CH_5^+ и т. д.

Были открыты так называемые соединения переменного состава, в которых на единицу массы данного элемента приходится различная масса другого элемента, например: $Fe_{0,89-0,95}O$, $TiO_{0,7-1,3}$ и т. д.

Было уточнено положение о том, что молекулы состоят из атомов. Согласно современным квантовомеханическим представлениям (см. *Квантовая химия*), у атомов в молекуле более или менее неизменным остается только остов, т. е. ядро и внутренние электронные оболочки, тогда как характер движения внешних (валентных) электронов коренным образом изменяется так, что образуется новая, молекулярная электронная оболочка, охватывающая всю молекулу (см. *Химическая связь*). В этом смысле никаких неизменных атомов в молекулах нет.

Принимая во внимание эти уточнения и дополнения, следует иметь в виду, что современная наука сохранила рациональное зерно классического атомно-молекулярного учения: идеи о дискретном строении вещества, о способности атомов давать посредством соединения друг с другом в определенном порядке качественно новые и более сложные образования и о непрерывном движении частиц, составляющих вещество.

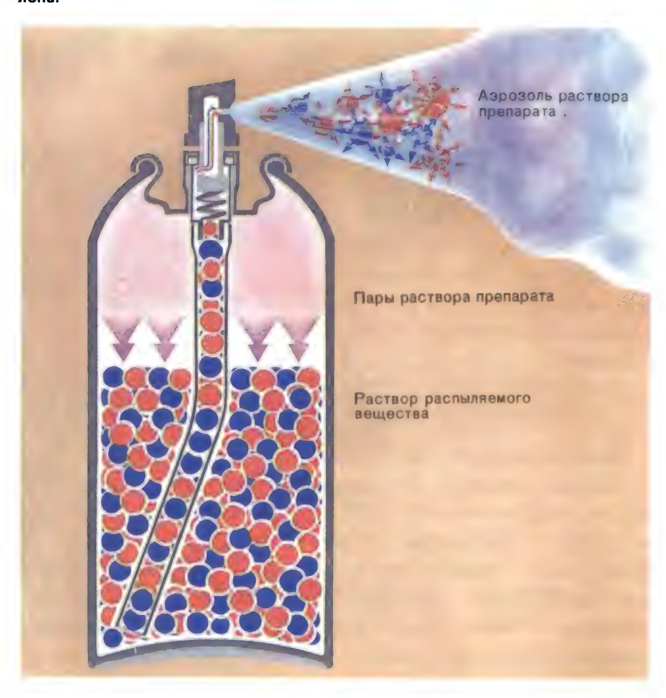
АЭРОЗОЛИ

Это взвеси в воздухе (или другом газе) мельчайших частиц жидкостей или твердых веществ. Например, туман — аэрозоль, дым — аэрозоль. Только дым — это взвесь мельчайших твердых частиц и в меньшей степени капелек воды и смол, а туман — аэрозоль, образованный лишь одной жидкостью — водой.

И жидкости, и твердые тела тяжелее воздуха, так почему они же они не падают на землю? Оказывается, все дело в размерах частиц. В туманах, дымах и других аэрозолях диаметры частиц от одного до сотен микрометров. Воздушный поток, ветер взметают их и не дают им осесть.

В закрытом сосуде при постоянной температуре частицы аэрозолей постепенно, очень медленно, но

Схема устройства аэрозольного баллона.



все же оседают. И при этом обнаруживается их второе необычное свойство: оседают они не на дно, а на стенки сосуда! Причина проста: частички аэрозолей несут на поверхности электрический заряд. Стоило нескольким частичкам осесть на дно — и для остальных там уже нет места.

Аэрозоли могут получаться двумя путями: конденсацией и диспергированием. Возьмем склянку с соляной кислотой HCl. Если в воздухе есть хотя бы следы аммиака NH_3 и мы открыли эту склянку, то над ней образуется конденсационным путем аэрозоль хлорида аммония NH_4Cl. Конденсация — переход газа в жидкое или твердое состояние. В данном случае из газообразных веществ образовались мельчайшие твердые частички NH_4Cl. Рассмотрим другой пример. При размоле клинкера (цементного сырья) в производстве цемента в воздухе всегда висит тончайшая пыль. Этот аэрозоль образовался в результате диспергирования — рассеяния в воздухе мельчайших твердых частиц.

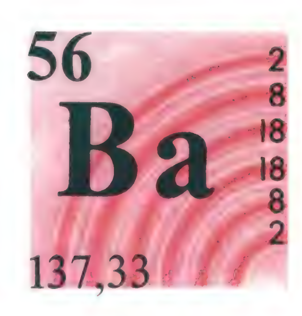
Таким же образом возникают туманы над морским прибоем, около водопадов, фонтанов.

Аэрозоли играют очень важную роль и в природных явлениях, и в быту, и в производственной деятельности человека. Скопления облаков, опыление полей химикатами, лечение дыхательных путей — примеры явлений и процессов, где аэрозоли приносят пользу. Но в то же время дымы заводских труб и мельчайшие капельки слюны, вылетевшие изо рта больного гриппом при кашле,— это тоже аэрозоли. Как видим, аэрозоли бывают и вредными...

Б

БАРИЙ

Барий (лат. Baryum) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 56, атомная масса 137,33; относится к *щелочноземельным металлам.*



Металлический барий был получен в 1808 г. английским химиком *Г. Дэви.* Химический элемент барий в виде «тяжелой земли» — оксида BaO — открыт в 1774 г. шведским химиком *К. Шееле.* Барий — блестящий, белого цвета металл, с умеренной плотностью 3,76 г/см^3, сравнительно легкоплавкий, с температурой плавления 710° С. В природе его довольно много — 0,05% от массы земной коры. Самый важный минерал бария — барит, или тяжелый шпат $BaSO_4$. Кроме него довольно распространен витерит $BaCO_3$. Химическая активность бария высока. Он взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород по реакции:

$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2$$

Образующаяся при этом «баритовая вода» обладает ярко выраженными основными свойствами (см. *Основания*).

Металлический барий на практике применяется весьма ограниченно из-за его большой химической активности. Зато бариевые *соли* некоторых кислот важны для многих производств: карбонат $BaCO_3$ — для стекольного и керамического, сульфат $BaSO_4$ — для получения красок и высококачественной бумаги. Нитрат $Ba(NO_3)_2$ и хлорид $BaCl_2$ используются в пиротехнике. Титанат бария $BaTiO_3$ стал одним из важных сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков.

В небольших количествах барий используют в *металлургии* меди и свинца для их раскисления, очистки от серы и газов. Добавка бария к *свинцу* увеличивает твердость сплава, применяемого для типографских шрифтов.

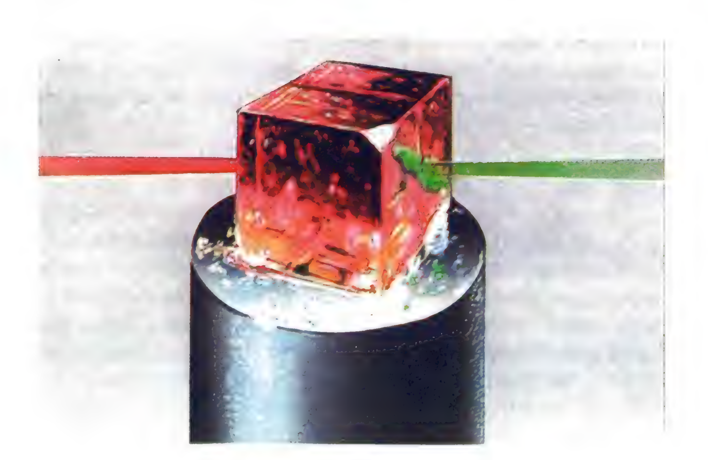
БЕЛКИ

Белки, или протеины,— *высокомолекулярные* природные *соединения*, построенные из *аминокислот*; главная составная часть всех живых организмов. Второе их название — «протеины» происходит от греческого слова «протос» — «первый, важнейший» и подчеркивает их исключительную роль в процессах жизнедеятельности.

Белки служат основой всех живых организмов. Белками являются все *ферменты*, ускоряющие в организмах разнообразные реакции обмена веществ. К белкам относятся и многие *гормоны*, регулирующие работу различных органов. Белковую природу имеют антитела, защищающие организм от инфекций. Но к белкам принадлежат и токсины — вещества, угнетающие физиологические функции организма.

Элементный состав белков хорошо известен. Он включает атомы *углерода, водорода, кислорода, азота* и *серы*, а иногда и *фосфора.*

Характерная особенность этих соединений — очень

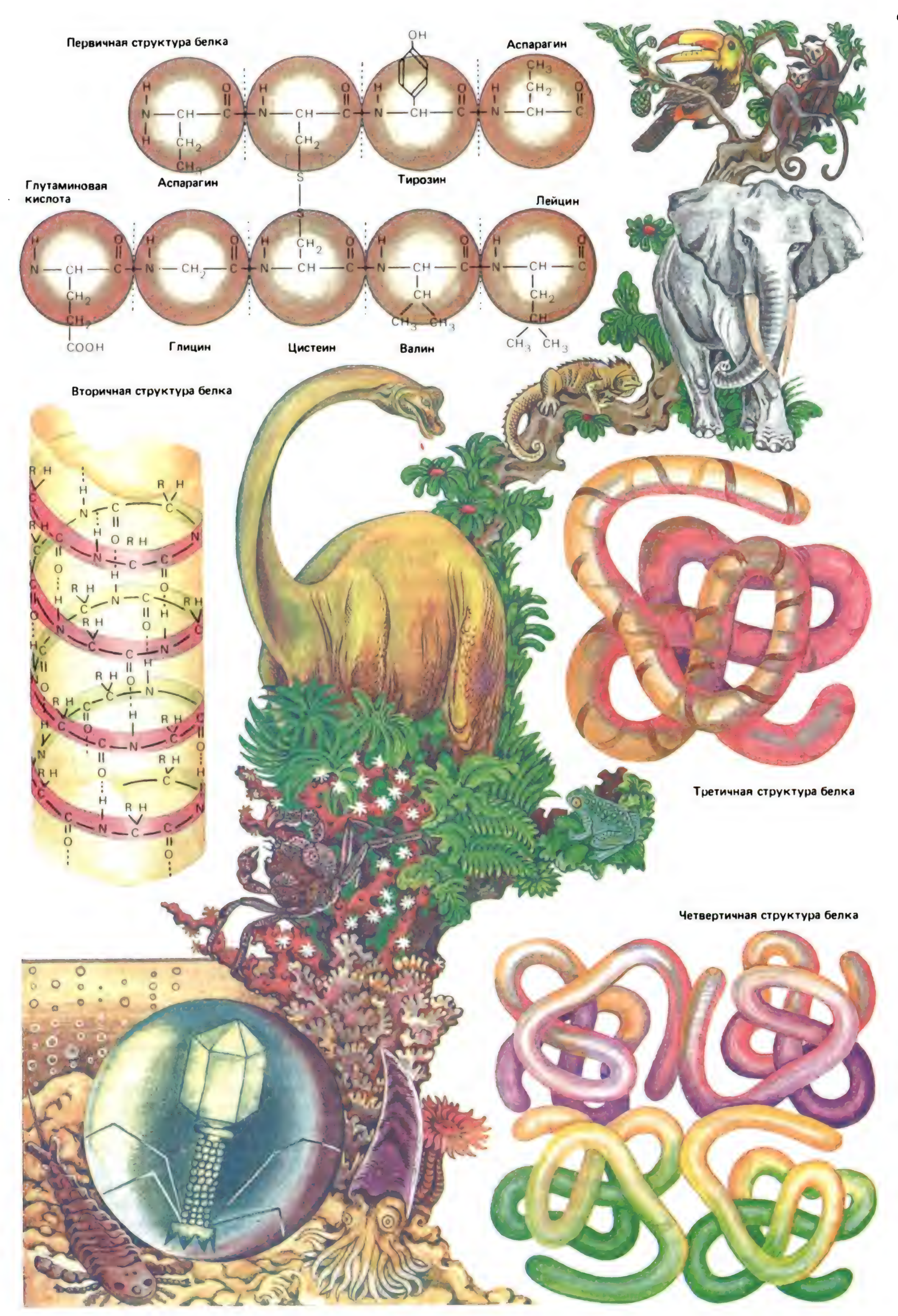


Кристалл ниобата натрия и бария Ba_2NaNbO_5 преобразует излучение лазера с длиной волны 1,06 мкм (невидимая инфракрасная часть спектра) в световые волны вдвое меньшей длины (зеленая часть спектра). Такие кристаллы используются в лазерной технике.



Модель структурной молекулы полипептида — инсулина.

Структуры белков.



большая молекулярная масса: от десятков тысяч до 1 млн. и выше. Белки построены из α-аминокислот. Общее число аминокислот, образующих макромолекулу одного белка, может составлять величину от нескольких десятков до многих тысяч.

В молекулах белков аминокислоты соединяются между собой пептидными связями (—CO—NH—) (см. *Пептиды*). В результате образуются длинные полипептидные цепи общей формулы:

$$\cdots-NH-\underset{\substack{|\\R'}}{CH}-\overset{\substack{O\\\|}}{C}-NH-\underset{\substack{|\\R''}}{CH}-\overset{\substack{O\\\|}}{C}-NH-\underset{\substack{|\\R'''}}{CH}-\overset{\substack{O\\\|}}{C}-\cdots$$

где R′, R″, R‴ — боковые заместители отдельных аминокислотных остатков, выделенных в формуле вертикальными пунктирными линиями.

При обработке белков *кислотами*, щелочами (см. *Основания*) или некоторыми ферментами пептидные связи расщепляются в результате *гидролиза* (разложения вещества водой), и белки распадаются до аминокислот или коротких пептидов. Белки способны вступать во многие химические реакции (окисления, восстановления, *этерификации* и др.). Подобно аминокислотам, они обладают амфотерными свойствами и могут образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями (см. *Амфотерность*).

Белки — необходимая составная часть питания человека. Отсутствие или недостаток их в пище вызывает серьезные заболевания. Пищевая ценность белков определяется их аминокислотным составом и содержанием так называемых незаменимых аминокислот.

Для каждого белка аминокислотный состав и последовательность расположения аминокислотных остатков в полипептидной цепи строго индивидуальны и постоянны. Изменения этих характеристик обусловливают возможность существования в природе огромного множества белков с разнообразными свойствами. Необходимо также учитывать пространственную форму полипептидной цепи каждого белка. Поэтому при описании строения этих соединений принято различать четыре уровня их структуры. Первичная структура — последовательность чередования аминокислотных остатков в полипептидной цепи данного белка. Под вторичной структурой белка подразумевается пространственная конфигурация его полипептидной цепи на отдельных ее участках. Третичной структурой называется реальная форма белковой макромолекулы в трехмерном пространстве. Понятие четвертичной структуры используется для описания строения белков, состоящих из нескольких субъединиц, соединенных между собой нековалентными связями (см. *Химическая связь*). Так, например, полипептидная цепь (первичная структура) одного из белков крови — *гемоглобина* — закручена в спираль; спираль (вторичная структура) свернута в клубок (третичная структура), и, наконец, четыре таких клубка объединены в одну крупную частицу (четвертичная структура), обладающую биологической активностью.

Для изучения первичной структуры белков применяют химические и ферментативные реакции. При изучении вторичной используют различные физические методы. В исследовании третичной структуры особенно эффективным оказался метод рентгеноструктурного анализа.

Для изучения четвертичной структуры сложных белков применяют специальные методы.

Процесс образования белков из аминокислот, запрограммированный в клетках живого организма, называется биосинтезом. Выяснение механизма этого процесса, имеющего огромное биологическое значение, относится к важнейшим достижениям науки XX в. В биосинтезе принимают участие *нуклеиновые кислоты*.

В 1955 г. была установлена полная структура гормона поджелудочной железы — полипептида инсулина, участвующего в обмене углеводов в организме. Затем были расшифрованы структуры гемоглобина, фермента рибонуклеазы, пищеварительного фермента трипсина и ряда других белков. Лишь после этого ученым удалось синтезировать — искусственно создать путем химического синтеза — некоторые пептид

ОПЫТЫ С БЕЛКОМ



Сначала проведите качественную реакцию на белок, т. е. такую реакцию, которая позволит уверенно сказать, белок перед вами или нет. В раствор, в котором вы предполагаете наличие белка (скажем, в процеженный бульон), прибавьте немного раствора стиральной соды, или едкого натра, а затем медного купороса. В присутствии белка реакционная смесь станет фиолетовой. Это биуретовая реакция.

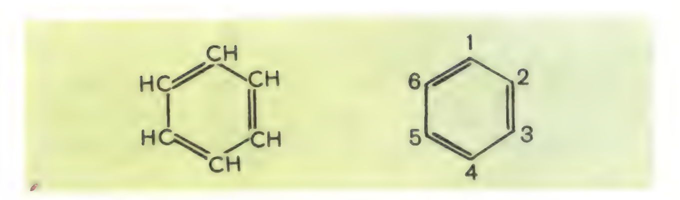
А теперь приготовьте белковый клей, казеиновый: им пользуются и по сей день, несмотря на обилие синтетических клеев. Казеин содержится в молоке, а удобнее всего будет извлечь его из простокваши. Отфильтруйте ее от сыворотки через марлю, сложенную в несколько слоев. Оставшуюся на фильтре массу промойте несколько раз водой и высушите. Затем промойте массу бензином и снова высушите. А когда она станет совсем сухой, измельчите ее в ступке — порошок казеина готов. Смешайте его с нашатырным спиртом и водой в соотношении 1 : 1 : 3 (по массе). Это и есть казеиновый клей. Для испытания советуем взять деревянные или керамические предметы.

ные гормоны, инсулин, рибонуклеазу и другие, еще более сложные белки.

Ведущая роль белков в процессах жизнедеятельности вызывает необходимость их дальнейшего изучения, разработки новых методов синтеза этих высокомолекулярных соединений. Без исследования структуры, свойств и механизмов действия белковых веществ невозможно познать закономерности существования живых организмов и сознательно их регулировать.

БЕНЗОЛ

Бензол C_6H_6 — простейший ароматический углеводород (см. *Углеводороды; Ароматические соединения*). В бензоле содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода. Это — бензольное ядро. Циклическую формулу бензола с чередующимися простыми и двойными связями предложил в 1865 г. немецкий химик *А. Кекуле* (см. рисунок на с. 41 и на рисунке на с. 42 формулы I и II). По современным представлениям шесть π-электронов трех двойных связей бензола, находясь в сопряжении, образуют единую π-электронную систему (см. на рисунке на с. 42 формулы VII и VIII).



Бензол был открыт в 1825 г. английским физиком и химиком *М. Фарадеем*, который выделил его из жидкого конденсата светильного газа. В 1833 г. немецкий физико-химик Э. Мичерлих получил бензол

ФРИДРИХ АВГУСТ КЕ́КУЛЕ (1829—1896)



Немецкий химик-органик, президент Немецкого химического общества. Выдвинул основополагающие для развития *органической химии* представления о четырехвалентности *углерода* и об образовании цепей углеродных атомов, создал теорию строения *ароматических соединений*.

Тем, кто интересуется органической химией, хорошо известна шестиугольная формула *бензола* с чередующимися простыми и двойными связями. Эта формула, ставшая эмблемой органической химии, была предложена Кекуле в 1865 г. при разработке теории строения *ароматических соединений*. Формула Кекуле правильно отражает порядок соединения атомов в молекуле бензола и является наиболее удачной простой моделью структуры этого соединения.

Основным в теории строения ароматических соединений стало положение об обязательном присутствии во всех соединениях бензольного ядра, атомы водорода в котором могут быть замещены различными элементами, а также группами атомов разнообразного строения. На основе этой теории вскоре были разработаны методы промышленного получения ароматических соединений — исходного сырья для получения синтетических красителей.

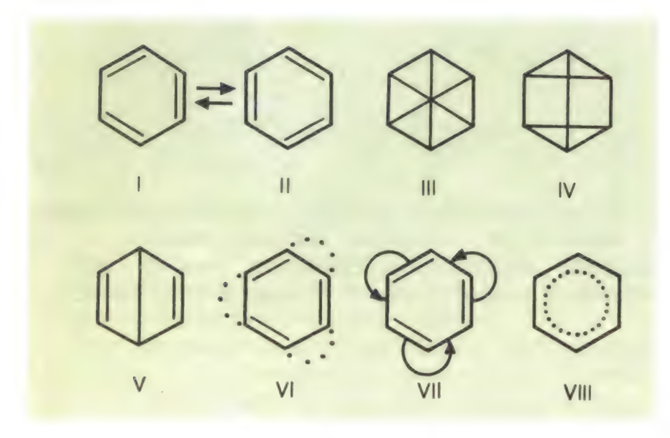
Но разработка теории строения ароматических соединений была бы невозможна без важнейших представлений о структуре органических молекул, высказанных Кекуле в 1857—1858 гг. В 1857 г. ученый определил валентность («атомность») элемента как число связанных с ним атомов других элементов. На этом основании он выделил три главные группы элементов: одноатомные (*водород, хлор, бром, калий*), двухатомные (*сера, кислород*), трехатомные (*азот, фосфор, мышьяк*). Впервые в истории науки Кекуле высказал мысль о четырехвалентности углерода (1857). Он привел многочисленные примеры соединений четырехвалентного углерода: этиловый спирт, хлористый этил, уксусную кислоту и др. Причину образования органических соединений ученый видел в том, что «часть атомов других элементов удерживается в соединениях сродством углерода и что сами углеродные атомы прилегают друг к другу, причем, естественно, часть сродства одного атома связывается таким же количеством сродства другого». Иными словами, Кекуле дал объяснение причин образования цепей углеродных атомов и органических соединениях (см. *Органическая химия*). Он привел и формулу расчета количества атомов водорода: $2n+2$, где n — количество атомов углерода (1858).

Конец 1850-х—1860-е гг.— самый плодотворный период в жизни ученого. В это время он также опубликовал первые два тома «Учебника органической химии», в котором впервые рассмотрел эту науку как «химию соединений углерода».

Кекуле являлся одним из организаторов I Международного конгресса химиков в немецком городе Карлсруэ (1860), где было уточнено содержание основных химических понятий: атом, молекула, эквивалент (см. *Атомно-молекулярное учение*).

при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты, от которой и произошло его название. В 1866 г. *М. Бертло* осуществил синтез бензола из трех молекул ацетилена.

Кроме классической формулы бензола, предложенной А. Кекуле (I и II), существует еще несколько формул этого вещества.



Бензол — бесцветная жидкость со своеобразным нерезким запахом, замерзает при 5,5° С, кипит — при 80,1° С. Хорошо смешивается с эфирами и другими органическими растворителями.

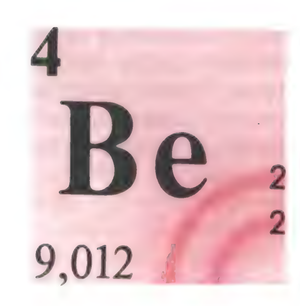
Бензол по составу относится к *ненасыщенным углеводородам* (гомологический ряд C_nH_{2n-6}), но в отличие от углеводородов ряда этилена C_2H_4, проявляет свойства, присущие *насыщенным углеводородам*. Так, бензол устойчив к действию окислителей, легче вступает в реакции *замещения*, чем *присоединения*, и т. п. Эти особые свойства бензола и других ароматических соединений объясняются относительной устойчивостью в химических реакциях бензольного ядра.

Бензол получают при коксовании каменного угля, а также из алифатических и алициклических углеводородов нефти (см. *Алифатические соединения; Нефтехимия*). Сейчас в промышленности освоен химический синтез бензола из насыщенных углеводородов и циклопарафинов — риформинг.

Бензол — важнейшее сырье химической промышленности. Атомы водорода в бензоле легко замещаются на хлор и другие галогены, на сульфо-, амино-, нитро- и многие другие функциональные группы. Хлорбензол, гексахлорбензол, фенол, анилин, нитробензол... Таковы лишь некоторые производные бензола, используемые в *химической промышленности* для производства *пластических масс* и красителей, стиральных порошков и лекарственных препаратов, искусственных волокон, взрывчатых веществ, химических средств защиты растений и т. д. В лабораториях бензол широко используется в качестве растворителя. Пары бензола ядовиты, и, работая с ним, надо соблюдать осторожность.

БЕРИЛЛИЙ

Бериллий (лат. Beryllium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 4, атомная масса 9,012.



Бериллий был обнаружен в 1798 г. французским химиком Л. Вокленом в полудрагоценном камне берилле. Отсюда и название элемента. Впрочем, Воклен выделил только новую «землю» — оксид неизвестного металла. Относительно чистый бериллий в виде порошка был получен только через 30 лет независимо Ф. Вёлером в Германии и А. Бюсси́ во Франции.

Долгое время многие химики считали, что бериллий — трехвалентный металл с атомной массой 13,8. Для такого металла не находилось места в периодической системе, и тогда, несмотря на очевидное сходство бериллия с *алюминием, Д. И. Менделеев* поместил этот элемент во II группу, изменив его атомную массу на 9. Вскоре шведские ученые Л. Нильсон и О. Петерсон нашли, что атомная масса бериллия 9,01, и это соответствовало предположениям Д. И. Менделеева.

Бериллий — редкий элемент, его содержание — $6 \cdot 10^{-4}$% от массы земной коры. Из соединений бериллия чаще всего встречается берилл $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Бериллий входит в состав и других природных соединений. Среди них — драгоценные камни: изумруд, аквамарин, гелиодор, которые использовали для украшений еще в древности.

Чистый бериллий — светло-серый, легкий (1,85 г/см^3), твердый металл. Бериллий химически активен, атом его легко отдает свои 2 электрона с внешней оболочки (степень окисления +2). На воздухе бериллий покрывается оксидной пленкой BeO, предохраняющей его от коррозии и очень тугоплавкой, а в воде — пленкой $Be(OH)_2$, которая также защищает металл. Бериллий реагирует с серной, соляной и другими *кислотами* (с азотной взаимодействует только при нагревании). Легко соединяется с *галогенами, серой* и *углеродом*.

Во второй половине XX в. бериллий стал необходим во многих отраслях техники. Этот металл и его сплавы отличаются уникальным сочетанием различных свойств. Конструкционные материалы на основе бериллия обладают одновременно и легкостью, и прочностью, и стойкостью к высоким температурам. Будучи в 1,5 раза легче алюминия, эти сплавы в то же время прочнее многих специальных сталей. Эти ка-

чества и сам бериллий, и многие его сплавы не утрачивают при температуре 700—800° С, поэтому они используются в космической и авиационной технике.

Бериллий необходим и в атомной технике: он стоек к радиации и выполняет роль отражателя *нейтронов*.

Недостатками бериллия следует считать его хрупкость и токсичность. Все соединения бериллия ядовиты. Известно специфическое заболевание — бериллиоз, при котором поражаются многие системы живого организма и даже скелет.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

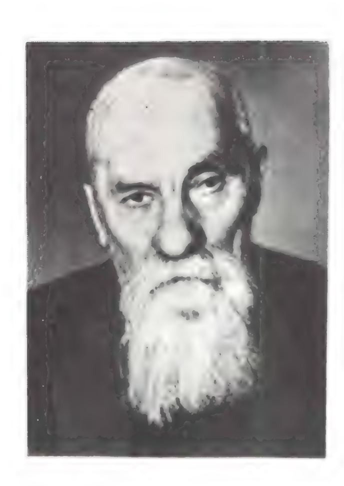
Биоорганическая химия — новая ветвь химической науки, возникшая на основе успехов химии природных соединений, *биохимии* и ряда других научных отраслей. Она изучает строение и биологические функции важнейших компонентов живой материи. Объектами ее изучения являются *белки, нуклеиновые кислоты, углеводы*, липиды, биополимеры смешанного типа, а также некоторые другие природные соединения.

Основная задача биоорганической науки — выделение из организмов в индивидуальном виде химических соединений, определение их строения, выяснение закономерностей взаимосвязи между структурой и биологическими функциями.

Успехи этой науки помогли понять механизмы ряда процессов в живых организмах, таких как передача наследственных признаков, механизм иммунитета и др. В практическом плане эти успехи привели к созданию биотехнологии — промышленной технологии, использующей биологические объекты (микроорганизмы и др.) и биологические процессы в производстве ценных для народного хозяйства продуктов.

Биоорганическая химия стала химическим фундаментом современной биологии. В ее становлении и развитии в нашей стране выдающуюся роль сыграли академики *М. М. Шемякин*, А. Н. Белозерский, *Ю. А. Овчинников*. Институт биоорганической химии имени М. М. Шемякина АН СССР — общепризнанный мировой центр исследований в этой научной области.

АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ БАХ (1857—1946)



Советский биохимик, академик, основатель школы биохимиков в СССР.

В конце XIX в. А. Н. Баха привлекли фундаментальные проблемы молодой науки *биохимии*: химизм ассимиляции углерода зелеными растениями в процессе *фотосинтеза*; химизм окислительных процессов в клетке, прежде всего механизм клеточного дыхания, а также учение о *ферментах* — энзимология.

А. Н. Бах считал, что важнейшими промежуточными соединениями, образующимися и в процессе фотосинтеза, и при дыхании, являются *перекисные соединения*. В 1893—1897 гг. он сформулировал перекисную теорию медленного окисления, в основе которой лежало представление об активации кислорода. Чтобы объяснить механизм реакций окисления, были предложены гипотезы активации кислорода при этих реакциях (см. *Энергия активации*). Наиболее распространенные из этих гипотез предполагали, что молекулярный кислород активируется, разрываясь на два атома. Бах предположил, что такого разрыва не происходит, а разрывается лишь одна связь между атомами кислорода и образуются перекисные соединения.

Развивая эту теорию применительно к процессам, происходящим в организмах, Бах пришел к важному выводу: все процессы обмена веществ представляют собой сопряженные реакции, следующие закономерно одна за другой. Это был первый шаг к созданию схем обменных процессов, в наши дни вошедших во все учебники биохимии.

В 1918 г., после Великой Октябрьской социалистической революции, Бах организовал Центральную химическую лабораторию при ВСНХ РСФСР, преобразованную затем в Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова. Это было первое советское научно-исследовательское химическое учреждение.

В 1935 г. А. Н. Бах участвовал в создании совместно с А. И. Опариным Института биохимии АН СССР, ныне носящего его имя. До конца жизни Бах оставался директором этого института, здесь он начал разработку проблем энзимологии — учения о ферментах и биологическом катализе. На основании проведенных им исследований было сделано множество практических предложений об использовании ферментов в различных пищевых производствах. Бах стал основателем новой науки — технической биохимии.

А. Н. Бах был удостоен высоких званий Героя Социалистического Труда, лауреата Государственной премии СССР.

БИОХИМИЯ

Биохимия — наука о химическом составе и химических реакциях живых организмов. Возникнув на стыке химии и биологии, она сформировалась как самостоятельная отрасль знаний в конце XIX в., хотя истоки ее относятся к далекому прошлому. Современную биохимию кратко можно охарактеризовать как науку, которая использует химические методы для изучения биологических объектов.

В зависимости от природы изучаемых живых организмов биохимия подразделяется на биохимию животных, биохимию растений и биохимию микроорганизмов. Мир животных, растений и микроорганизмов характеризуется колоссальным разнообразием веществ и химических реакций. Наряду с различиями в химическом составе различных живых клеток имеется и много общего. Так, например, в состав любой живой клетки входят *белки, нуклеиновые кислоты, жиры, углеводы, соли* и *вода*.

Подавляющее большинство химических реакций протекают в живых клетках под действием *ферментов* — особых биологических катализаторов. Важную роль в процессах жизнедеятельности играют также *витамины* и *гормоны*.



Живая клетка представляет собой настоящую химическую фабрику, очень совершенную и экономичную. Управление химическим производством клетки осуществляет ядро (*1*), в котором находятся хромосомы — молекулы ДНК (*2*). В этих молекулах хранится информация о структуре белков. Отрезок ДНК, на котором закодировано строение одного белка, называется геном. Когда организм нуждается в каком-то определенном белке, соответственный ген активизируется, т. е. в этом месте двойная спираль расплетается. На обнажившемся участке из отдельных нуклеотидов синтезируется молекула информационной РНК (иРНК) (*3*), представляющая как бы оттиск гена. Синтез иРНК, так же как и все другие этапы биосинтеза, требует больших затрат энергии. Энергию поставляет своего рода силовая станция — клетка митохондрия (*4*), в которой синтезируются молекулы аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) (*5*). Для синтеза АТФ используется энергия окисления углеводов и других веществ. Молекулы АТФ направляются в те участки клетки, где возникает потребность в энергии. Так, расплетаясь, они отдают энергию, необходимую для биосинтеза и других видов жизнедеятельности клетки. Законченная молекула иРНК выходит из ядра в цитоплазму. Здесь на нее нанизываются рибосомы (*6*), в которых и происходит синтез белка по программе, записанной в иРНК. Каждая рибосома движется вдоль иРНК, переходя от одного триплета нуклеотидов к другому. Каждый триплет — как бы «замок», к которому подходит только один «ключ» — определенная молекула транспортной РНК (тРНК) (*7*) с комплементарным триплетом. Из всех молекул тРНК, входящих в рибосому, именно эта нужная тРНК прикрепится к иРНК, и противоположный конец тРНК с прикрепленной к нему аминокислотой (*8*) приблизится к месту «сборки». Здесь аминокислота отделится от тРНК и присоединится к цепочке аминокислот. Затем тРНК выбрасывается в цитоплазму, а рибосома передвигается к следующему триплету. Здесь все повторяется снова, и к цепочке присоединяется следующая аминокислота. Каждой тРНК соответствует только одна аминокислота, и таким образом, последовательность триплетов нуклеотидов иРНК копирует последовательность аминокислот в цепочке, т. е. состав белка. Известно, что всё неисчислимое множество белков построено всего из 20 аминокислот и различается только их числом и порядком. Весь процесс биосинтеза изображен здесь, разумеется, крайне упрощенно. Каждый этап биосинтеза проходит при участии особых белков-катализаторов — ферментов.

МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ШЕМЯКИН (1908—1970)



Советский химик-органик, академик, Герой Социалистического Труда. Его научная деятельность сыграла важную роль в становлении современной *биоорганической химии*.

Первой крупной научной работой М. М. Шемякина было исследование гидролитических и окислительно-гидролитических превращений органических соединений. На основе представлений о механизме окислительно-гидролитических превращений М. М. Шемякин и советский биохимик академик А. Е. Браунштейн в 1952—1953 гг. разработали общую теорию процессов переаминирования, являющихся основой обмена азота у живых организмов. В реакции переаминирования аминогруппы переносятся от *аминокислот* на органические кислоты, не содержащие азот, но имеющие в своем составе кетогруппу (см. *Кетоны*). Это открытие позволило объяснить, как в организме образуются азотсодержащие соединения, в том числе *белки*. Исследования окислительно-гидролитических процессов позволили также выяснить механизмы превращения ряда сложных *антибиотиков*.

М. М. Шемякин был одним из первых, кто оценил большое теоретическое и практическое значение антибиотиков. Работа по созданию новых антибиотиков открыла широкие горизонты в области органического синтеза. Он первым синтезировал очень важный антибиотик — тетрациклин. Ученый был одним из авторов фундаментального труда «Химия антибиотиков».

Однако самой обширной и наиболее перспективной областью биоорганической химии, которой занимался М. М. Шемякин, были исследования белков, *пептидов* и их производных. М. М. Шемякин и его ученик *Ю. А. Овчинников* разработали методы синтеза пептидов и депсипептидов — соединений строения N—RCH—CO—O——R—CH—CO—NH—R—CH—CO—O—. Разработка основ химии депсипептидов оказала влияние на развитие науки о строении и функционировании биологических мембран — мембранологии. Институт биоорганической химии Академии наук СССР носит имя М. М. Шемякина.

ЮРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ОВЧИННИКОВ (1934—1988)



Советский химик-органик и биохимик, академик; его труды в значительной мере содействовали формированию современной физико-химической биологии.

Его научная деятельность началась с фундаментальных исследований молекулярных механизмов активного переноса *ионов* через биологические мембраны. Под руководством своего учителя *М. М. Шемякина* он начал разрабатывать методы синтеза *пептидов* и депсипептидов и совместно с академиком В. Т. Ивановым получил циклические депсипептиды — *антибиотики* валиномицин и энниатин.

Дальнейшие исследования Ю. А. Овчинникова обогатили многие направления современной физико-химической биологии. В результате этих работ удалось установить строение ряда важнейших *белков*: аспартат-аминотрансферазы — фермента переаминирования (совместно с А. Е. Браунштейном), бактериородопсина. Одним из крупнейших достижений было определение полного строения фермента ДНК-зависимой РНК-полимеразы — этот биокатализатор обеспечивает считывание биологической информации с молекул ДНК (генов) в процессе биосинтеза РНК (см. *Белки*, *Ферменты*).

Ю. А. Овчинников очень много сделал для практического применения достижений *биоорганической химии* и молекулярной биологии, для развития биотехнологии в нашей стране. По его инициативе и под его руководством были выполнены работы по созданию генно-инженерных инсулина, интерферонов, факторов некроза опухолей и других медицинских препаратов. Он организовал и возглавил межотраслевой научно-технический комплекс «Биоген».

Ю. А. Овчинников создал научную школу. Им была организована кафедра биоорганической химии в Московском университете и первая кафедра физико-химической биологии в Московском физико-техническом институте. Институт биоорганической химии имени М. М. Шемякина АН СССР, директором которого был Ю. А. Овчинников, он превратил в научно-учебный центр в области физико-химической биологии.

Ю. А. Овчинников был крупным организатором науки, с 1974 г.— вице-президентом АН СССР. Его деятельность была отмечена присвоением ему звания Героя Социалистического Труда, присуждением Ленинской и Государственной премий.

Вся совокупность химических реакций, протекающих в живых организмах, называется обменом веществ. Изучение обмена веществ — важная задача биохимии. Реакции, лежащие в основе жизнедеятельности организмов, как и любые химические реакции, полностью подчиняются законам химии и физики, и в частности *закону сохранения массы веществ и энергии*.

Ряд разделов биохимии из-за их большого практического значения выделился в отдельные научные дисциплины. Так, например, для медицины приобрела особую важность клиническая биохимия, использующая химические методы для определения диагноза многих болезней и контроля за ходом их лечения.

Биохимические исследования оказывают большое влияние на развитие сельского хозяйства. Достижения технической биохимии используются в медицинской, легкой и пищевой промышленности.

Современная биохимия — активно развивающаяся наука, она вносит весомый вклад в наши знания о химии живых организмов, имеет важное значение для различных областей практики. Вместе с *биоорганической химией*, молекулярной биологией и биофизикой она образует единый фронт физико-химической биологии, прогресс которого является одним из значительных явлений естествознания нашего времени.

БОР

Бор (лат. Borum) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 5, атомная масса 10,811.



Название «бор» происходит от арабского «бурак» — «бура». Этот элемент впервые выделили из борной кислоты в 1808 г. известные французские химики Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар. Правда, в полученном ими веществе бора было не больше 70%; бор 99%-ной чистоты впервые получен американским химиком Э. Вейнтраубом лишь через 101 год.

В природе бор встречается в основном в виде буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернита $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ и сассолина (природной борной кислоты) H_3BO_3. Содержание его в земной коре $3 \cdot 10^{-4}$% по массе.

Очень чистый бор бесцветен, однако бесцветный бор видели немногие. Из-за примесей мелкокристаллический бор обычно бывает темно-серого, черного или бурого цвета. Его плотность 2,3 г/см^3, $t_{пл} = 2075°$ C.

При обычной температуре бор взаимодействует только со *фтором*, при нагревании — с другими *галогенами, кислородом, серой, углеродом, азотом, фосфором*, с *металлами*, а из *кислот* — с азотной и серной. В соединениях его степень окисления +3.

Известнейшее соединение бора — борная кислота — довольно широко используется в медицине как дезинфицирующее средство. Буру — соль борной кислоты — издавна применяют в производстве *стекла*.

Природный бор состоит всего из двух *изотопов* ^{10}B и ^{11}B. По химическим свойствам они практически неразличимы, но для ядерной физики эти изотопы — антиподы. Физиков прежде всего интересует такая характеристика легких изотопов, как способность их ядер захватывать (или, наоборот, не захватывать) *нейтроны*, образующиеся в ходе цепной *ядерной реакции* и необходимые для ее поддержания (см. *Цепные реакции*). Оказалось, что легкий изотоп ^{10}B принадлежит к числу самых агрессивных «захватчиков» тепловых нейтронов, а тяжелый изотоп ^{11}B индифферентен к ним.

Изотопы бора научились разделять в сложных физико-химических процессах и получать моноизотопные соединения и сплавы. ^{11}B используют как легирующую добавку в материалах активной зоны реакторов, а ^{10}B вводят в сталь управляющих стержней, с помощью которых улавливают избыток нейтронов для регулирования цепной ядерной реакции.

Из соединений бора наибольшее внимание привлекают сверхтвердые нитрид BN и карбид B_4C, а также *гидриды* бора, или бороводороды. Их синтезировали довольно много: B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$ и др. Неодинаковые по составу и строению, ядовитые, отвратительно пахнущие и, как правило, химически очень нестойкие, гидриды бора и их производные тем не менее чрезвычайно заинтересовали химиков как перспективное сырье для получения чистого бора, термостойких *полимеров*, компонентов реактивного топлива.

Борные микроудобрения повышают урожаи сахарной свеклы, льна, подсолнечника.

БРОМ

Бром (лат. Bromum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 35, атомная масса 79,904; относится к семейству *галогенов*. Чистый бром — тяжелая темно-бурая жидкость, которая кипит при +58,8° C, а кристаллизуется при −7,2° C.





В природе большая часть солей брома находится в растворенном состоянии в морской воде.

Из галогенов были уже известны *хлор* и *иод*, когда выдающийся немецкий химик *Ю. Либих* буквально столкнулся с бромом. Но он решил, что это смесь хлора и иода, и «проглядел» открытие нового элемента. Честь открытия брома, единственного жидкого при обычных условиях *неметалла*, принадлежит французскому химику А. Балару. Он исследовал жидкость, полученную при растворении в воде золы морских водорослей. Подействовав на раствор хлором, Балар заметил, что раствор стал красно-бурым. 30 ноября 1825 г. ученый послал в Парижскую Академию наук сообщение «Об особом веществе, содержащемся в морской воде», которое он называл муридом. Комиссия академии, состоявшая из известных ученых, проверив это открытие, рекомендовала назвать новый элемент бромом из-за неприятного запаха паров этого вещества. В переводе с древнегреческого «бромос» значит «зловонный».

Запах брома действительно крайне неприятен, а сам бром ядовит. В свободном состоянии он не встречается из-за свойственной ему как галогену высокой химической активности. В виде соединений бром присутствует в растениях, в организмах животных и человека. Соединения брома — неорганические и органические — успокаивающе действуют на нервную систему. В организме человека больше всего брома содержится в мозге. Среди растений бром активно накапливают бобовые и особенно морские водоросли. Морская вода — главный источник рассеянного элемента брома. Из немногочисленных минералов брома самый известный — бромаргирит AgBr. Получают бром, вытесняя его хлором из рапы — насыщенной солями воды морей и соляных озер.

В чистом виде бром применяется ограниченно — для бромирования *углеводородов* и некоторых других органических соединений. Значительно шире и разнообразнее применение *солей* брома.

Так, бромид серебра AgBr благодаря своей чувствительности к свету стал первоосновой для изготовления фотобумаги, кино- и фотопленок. Бактерицидные свойства бромида калия KBr используют при хранении фруктов и овощей. Бромид натрия NaBr — незаменимая добавка к дубителям в кожевенном производстве.

Широко применяются и бромированные органические соединения. Например, тетраброминдиго — стойкий синий краситель, а диброминдиго — красный. Брометон, бромалин и бромурал — хорошо известные успокаивающие препараты, а ксероформ — классический антисептик.

В

ВАЛЕНТНОСТЬ

Валентность — свойство атома или группы атомов соединяться с определенным числом других атомов. Величина валентности определяется числом атомов водорода или другого одновалентного элемента, с которыми соединяется атом данного элемента. Так, в HCl хлор одновалентен, в H_2O кислород двухвалентен, в NH_3 азот трехвалентен, в CH_4 углерод четырехвалентен, в PCl_5 фосфор пятивалентен, в SCl_6 сера шестивалентна, в ReF_7 рений семивалентен, в RuO_4 рутений восьмивалентен, в H_2SO_4 группа атомов SO_4 двухвалентна.

Применяется также термин «стехиометрическая валентность», которая определяется соотношением:

$$B = \frac{A}{Э},$$

где B — валентность элемента (атома), A — молярная масса атомов в г/моль, $Э$ — эквивалентная масса в г/моль. Так, стехиометрическая валентность углерода в CO

$$\frac{12\ \text{г/моль}}{6\ \text{г/моль}} = 2, \text{ а в } CO_2\ \frac{12\ \text{г/моль}}{3\ \text{г/моль}} = 4.$$

Представление о валентности групп атомов возникло на основе понятия валентности элементов. Например, группа OH одновалентна, так как она присоединяет одновалентный атом H (в H_2O) или Na (в $NaOH$); группа PO_4 трехвалентна, поскольку присоединяет 3 атома водорода в H_3PO_4, и т. д.

Представления об атомности (валентности) были заложены в 1850-х гг. Э. Франклендом, У. Одлингом, А. Кекуле и другими. А сам термин «валентность» ввел в 1868 г. Г. Вихельхауз.

А. Кекуле высказал в 1858 г. идею о четырехвалентности атома *углерода*, что имело важнейшее значение для развития *органической химии*.

Понять физический смысл валентности помогла электронная теория строения *атома* и *химической связи*. С развитием последней изменилось и само это понятие. В настоящее время валентность определяется как число ковалентных связей, которыми данный атом соединен с другими. Число же связей, которые может образовывать атом, равно числу его неспаренных *электронов*, идущих на образование общих электронных пар (молекулярных двухэлектронных облаков). Ковалентная связь может образовываться также по донорно-акцепторному механизму. При этом в обоих случаях не учитывается полярность образовавшихся связей, а потому валентность не имеет знака — она не может быть ни положительной, ни отрицательной. Так, например, в молекулах N_2 и NH_3 азот трехвалентен, так как в них содержится по три общие электронные пары (три связи):

```
   H
   ··
 : N :H          и          :N ⁝ ⁝ N:
   ··
   H
```

а в аммоний-ионе азот четырехвалентен — содержит четыре общие электронные пары, из них одна, возникшая по донорно-акцепторному механизму (изображена стрелкой):

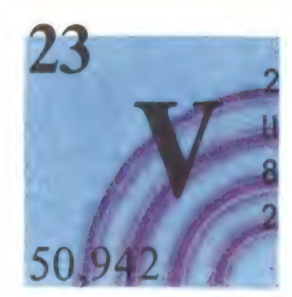
```
   H                  ┌    H    ┐+   ┌           ┐+
   ··                 │    ··   │    │           │
 H:N:   +   H+   =    │ H: N :H │ =  │ H3N ──► H │
   ··                 │    ··   │    │           │
   H                  └    H    ┘    └           ┘
```

Валентность определяется только числом ковалентных химических связей, в том числе возникших и по донорно-акцепторному механизму. Нельзя говорить о валентности элементов в соединениях, где отсутствуют ковалентные связи: в таких случаях надо говорить о *степени окисления*.

В неорганической химии во многих случаях понятие валентности элемента теряет определенность: эта величина зависит от знания химического строения соединения, во многих случаях она может быть больше номера группы. В *неорганической химии* обычно применяется понятие *степень окисления*, а в *органической — валентность*, так как большинство неорганических веществ имеет немолекулярное строение, а органических — молекулярное. Нельзя отождествлять эти два понятия, даже если они численно совпадают. Широко применяется также термин «валентные электроны», т. е. наиболее слабо связанные с ядром атома, чаще всего внешние электроны.

ВАНАДИЙ

Ванадий (лат. Vanadium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 23, атомная масса 50,942.



Ванадий — элемент, более распространенный, чем всем известная медь, но сильно рассеянный. Содержание его в рудах не превышает 1%. Легированные ванадием стали оказались незаменимыми в автомобильной, авиационной промышленности, а затем и в ракетостроении. Ванадий содержится в организме многих морских животных, в частности аспидий.



Открыт ванадий в 1830 г. шведским химиком и минералогом Н. Сёфстремом при исследовании железных руд и назван в честь богини красоты Ванадис (древнескандинавская мифология). В виде металла приготовлен английским химиком Г. Роско в 1869 г.

В земной коре ванадия содержится $1{,}5 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Это больше, чем *меди* или *никеля*, но ванадий — элемент рассеянный, и добывают его обычно из железных и полиметаллических руд.

Ванадий устойчив в воде, в том числе и морской, не реагирует с щелочами и *кислотами*. Но он растворяется в плавиковой и концентрированных азотной и серной кислотах, в царской водке.

Ванадий — светло-серый металл ($t_{пл} = 1900°$ C, $t_{кип} = 3400°$ C; плотность 6,11 г/см^3). Он интересен прежде всего как важная легирующая добавка к *стали*: придает стали бóльшую твердость и вязкость. Ванадиевая сталь широко применяется в машиностроении, особенно в автомобилестроении.

Из соединений ванадия наиболее важен V_2O_5 — оксид ванадия (V), используемый как катализатор в производстве серной кислоты, при крекинге нефти и получении некоторых органических соединений.

ВИСМУТ

Висмут (лат. Bismuthum) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 83, атомная масса 208,98.



Висмут — своеобразный рубежный элемент: ни у одного из элементов, стоящих в таблице Менделеева после него, нет стабильных *изотопов*.

Висмут — редкий металл. На его долю приходится $2 \cdot 10^{-5}\%$ от массы земной коры. В природе встречается в основном в виде соединений — висмутина Bi_2S_3, бисмита Bi_2O_3 и др., но иногда и в виде самородного висмута.

Название элемента происходит, видимо, от древнегерманского «белая масса». В действительности висмут серебристо-белый с едва заметным розоватым оттенком. Висмут тяжел (плотность 9,8 г/см^3), легкоплавок (271,3° C), хрупок. Проводит тепло хуже, чем другие металлы, исключая *ртуть*.

Легкоплавкие сплавы висмута, которые плавятся при 70° C, применяются в автоматических огнетушителях. Висмут также находит применение в *химической промышленности*, электронике, ядерной технике. Соединения висмута не токсичны, обладают антисептическими свойствами, поэтому их используют для приготовления лекарств. В химических соединениях самая распространенная степень окисления висмута +3, но в разных условиях он может приобретать и иные *степени окисления* — от +1 до +5.

ВИТАМИНЫ

С давних времен люди страдали от многочисленных тяжелых болезней, причины которых были неизвестны. Одна из таких болезней — цинга, ею обычно болеют люди на Крайнем Севере. Бери-бери — бич южных стран, где население питается почти одним рисом. Пеллагра поражает людей, питающихся преимущественно одной кукурузой. Встречается и так называемая куриная слепота: заболевший ею человек перестает видеть в сумерках, а иногда и вовсе слепнет. Дети, родившиеся нормальными, нередко заболевают рахитом; у них размягчаются кости, искривляются ноги, задерживается появление зубов.

Общую причину всех таких заболеваний открыл в 1880 г. русский ученый Н. И. Лунин. Он доказал,

Пространственная модель молекулы витамина B_{12}.

K Викасол

P Рутин

C Аскорбиновая кислота

B_1 Тиаминхлорид

В грибах, ягодах, овощах и фруктах содержатся различные витамины, необходимые человеку.

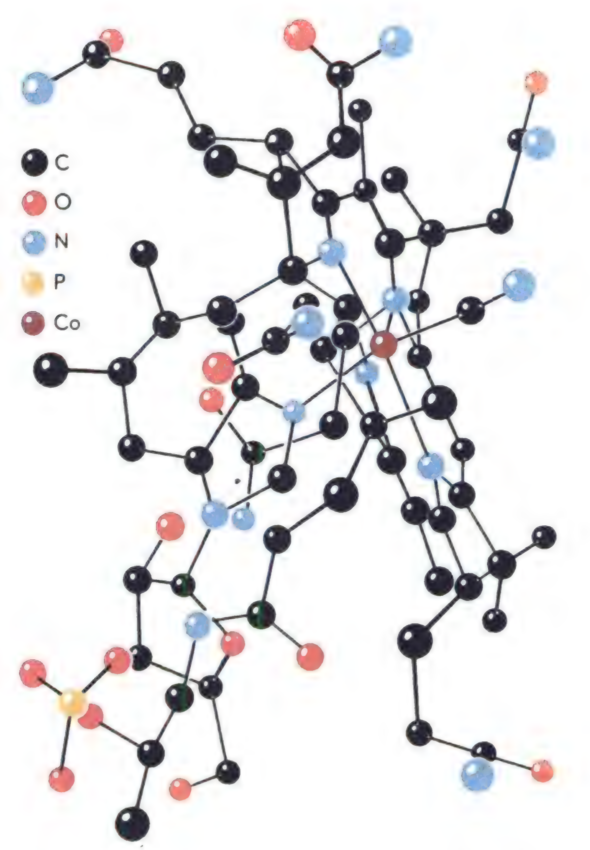
Д Холекальцеферол

B_2 Рибофлавин

A Ретинол

что в естественных пищевых продуктах кроме *белков, жиров, углеводов* и минеральных веществ содержатся еще и другие вещества, необходимые для нормальной жизнедеятельности животных и человека.

В 1912 г. польский врач и биохимик К. Функ выделил из рисовых отрубей вещество, излечивающее паралич голубей, питавшихся только полированным рисом. Химический анализ этого вещества показал, что в его



состав входит *азот*. Открытое им вещество Функ назвал витамином (от слов «вита» — «жизнь» и «амин» — «содержащий азот»). Правда, потом оказалось, что не все витамины содержат азот, но старое название этих веществ осталось.

Витамины — биологически активные органические соединения разнообразной химической природы. Они действуют в очень незначительных количествах, измеряемых миллиграммами и долями миллиграмма. Но если они в пище отсутствуют или их недостаточно, тогда и возникают тяжелые заболевания, называемые авитаминозами.

Витамины способствуют нормальному протеканию биохимических процессов в организме, т. е. обмену веществ. По своему биологическому действию они близки к *ферментам*, но ферменты образуются клетками и тканями нашего организма, а витамины поступают только с пищей. Витамины входят в состав почти всех ферментов, являющихся биологическими катализаторами—ускорителями обмена веществ.

Молекулы большинства ферментов состоят из двух частей: помимо специфических белков, которые могут быть синтезированы в организме, в их состав входят активные простатические группы (от древнегреческого слова «простезис» — «дополнение»). Без них снижается активность ферментов. Простатические группы, как правило, образованы производными витаминов. Так витамины оказываются вплетенными в сложную цепь обменных реакций. Они влияют на самые разнообразные физиологические процессы: на рост и развитие организма, деятельность органов кроветворения, состояние нервной системы, способность к иммунитету (невосприимчивость к заболеваниям).

Сейчас уже установлена прямая связь между многими заболеваниями и недостатком в организме определенных витаминов. Известно и содержание витаминов в основных продуктах питания. Какие продукты особенно богата теми или иными витаминами, показано на рисунке.

В наши дни принято обозначать витамины их химическими названиями: ретинол, тиамин, аскорбиновая кислота, никотинамид — соответственно витамины A_1, B_1, C, PP... Привычные нам буквенные обозначения — это уже дань традиции. Раньше очередной буквенный индекс присваивался каждому вновь открытому витамину. Впрочем, если по происхождению новый витамин оказывался близким к одному



Анализ витаминов — дело сложное. Но количество самого распространенного из витаминов — витамина C (аскорбиновой кислоты) — можно определить и дома.

Аптечную иодную настойку разбавьте водой в 40 раз. 1 мл полученного 0,125% раствора соответствует 0,88 мг аскорбиновой кислоты. 20 мл сока (апельсинового, лимонного и т. п.) разбавьте водой до объема 100 мл и добавьте немного крахмального раствора (1 г на стакан воды). Теперь по каплям прибавляйте раствор иода. Как только иод окислит кислоту, следующая его капля окрасит раствор в синий цвет. Это значит, что наша операция — титрование — закончена. А чтобы узнать, сколько иода пошло на титрование, заранее определите объем одной капли. Скажем, так: с помощью пипетки проверьте, сколько капель содержится в известном объеме раствора иода, хотя бы в 10 мл. Переведите число капель в миллилитры, умножьте на 0,88 — и количество витамина C в образце вам известно...

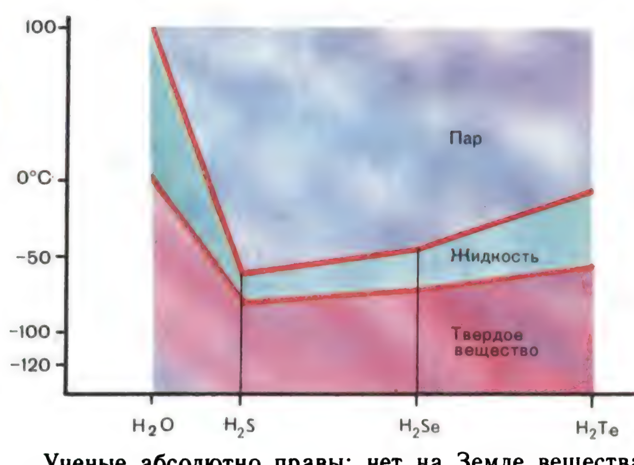
Если же вы захотите проверить, сколько витамина C в яблоке, то имейте в виду, что в яблоке есть фермент аскорбиноксидаза, который на воздухе быстро окисляет витамин C. Поэтому ломтик яблока вырежьте ножом из нержавеющей стали и быстро переложите его в ступку с разбавленной соляной кислотой — она защитит витамин от разрушения. Разотрите образец пестиком, добавьте крахмальный раствор, а остальное вам уже известно.

из уже известных витаминов, то его обозначали той же буквой, но с другим числовым индексом. Витаминов группы В уже больше 12.

Источником витаминов обычно служат витаминоносные растения (шиповник, апельсин, петрушка, лук, капуста и др.). Многие витамины — A, B_1, B_2, B_3, B_6, C, D_2, D_3, E, K, PP и некоторые другие — получают синтетическим путем.

ВОДА

Вода H_2O — вещество привычное и необычное. Известный советский ученый академик И. В. Петрянов свою научно-популярную книгу о воде назвал «Самое необыкновенное вещество в мире» (М.: Педагогика, 1981). А «Занимательная физиология», написанная доктором биологических наук Б. Ф. Сергеевым (М.: Мол. гвардия, 1979), начинается с главы о воде — «Вещество, которое создало нашу планету».



Ученые абсолютно правы: нет на Земле вещества более важного для нас, чем обыкновенная вода, и в то же время не существует другого такого вещества, в свойствах которого было бы столько аномалий, сколько в ее свойствах.

Почти $^3/_4$ поверхности нашей планеты занято океанами и морями. Твердой водой — снегом и льдом — покрыто 20% суши. От воды зависит климат планеты.

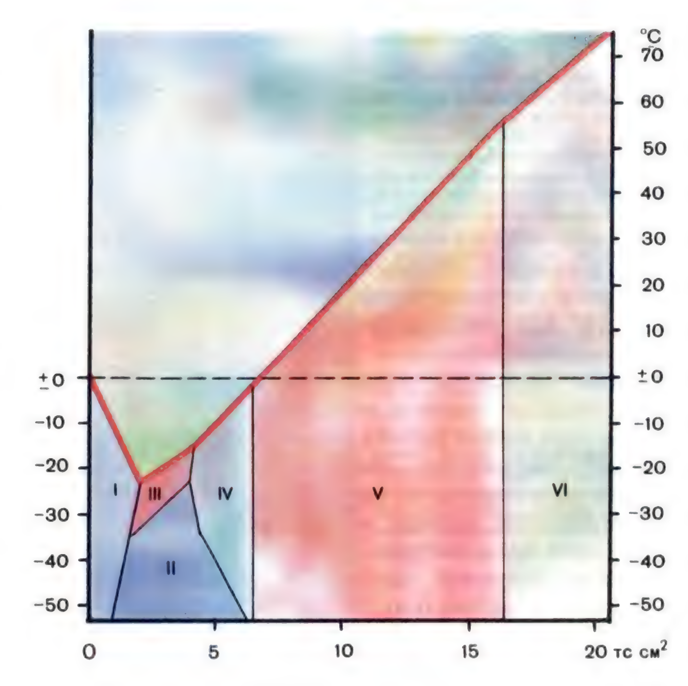


Земля давно бы остыла и превратилась в безжизненный кусок камня, если бы не вода. У нее очень большая теплоемкость. Нагреваясь, она поглощает тепло; остывая, отдает его. Земная вода и поглощает, и возвращает очень много тепла и тем самым «выравнивает» климат. А от космического холода предохраняют Землю те молекулы воды, которые рассеяны в атмосфере — в облаках и в виде паров...

Но не только поэтому мы считаем воду жизненно важным веществом. Дело в том, что тело человека почти на $^2/_3$ состоит из воды. Практически все биохимические реакции в каждой живой клетке — это реакции в водных растворах... В растворах же (преимущественно водных) протекает большинство технологических процессов на предприятиях *химической промышленности*, в производстве лекарственных препаратов и пищевых продуктов. И в *металлургии* вода чрезвычайно важна, причем не только для охлаждения. Гидрометаллургия — извлечение металлов из руд и концентратов с помощью растворов различных реагентов — стала важной отраслью промышленности.

Разная бывает вода: жидкая, твердая и газообразная; пресная и соленая; свободная и связанная. В конце 60-х — начале 70-х гг. XX в. в статьях и книгах часто можно было встретить термин «аномальная вода». Потом от него отказались, но это не исключило множества аномалий в физических и, в меньшей мере, химических свойствах обычной, «нормальной» воды.

Как известно, свойства химических соединений зависят от того, из каких элементов состоят их молекулы, и изменяются закономерно. Воду можно рассматривать как *оксид водорода* или как *гидрид кислорода*. Проследим, как изменяются температуры плавления и кипения водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы таблицы Мен-



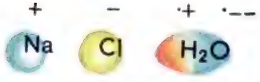
Советский ученый В. И. Вернадский писал: «Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных, геологических процессов. Нет земного вещества — минерала, горной породы, живого тела, которое ее бы не заключало. Всё земное вещество... ею проникнуто и охвачено».

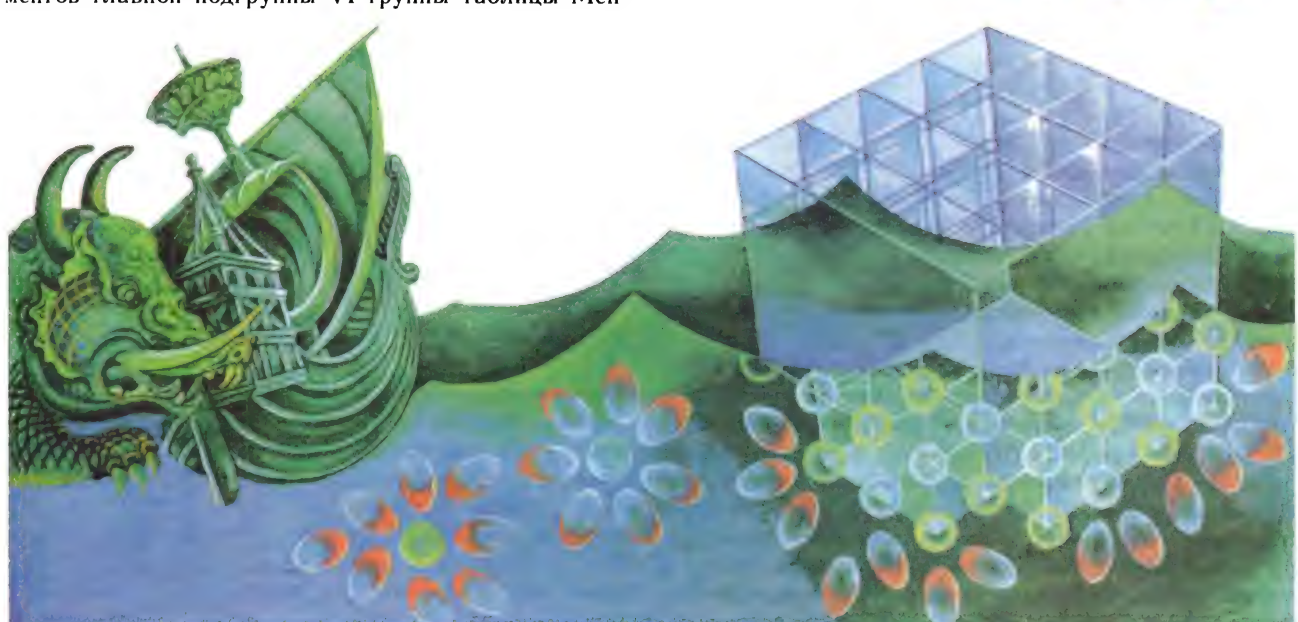
Слева: точки кипения и замерзания четырех гидридов элементов. Температуры кипения и замерзания воды аномально высоки.

Строение молекулы воды.

Справа: фазовая диаграмма воды. Римские цифры — модификации льда.

Внизу: схема растворения ионного кристалла.





делеева (см. *Периодическая система химических элементов*):

	Теллуро-водород	Селено-водород	Серо-водород	Вода
	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
$T_{пл}$	−51°	−64°	−82°	0° C
$T_{кип}$	−4°	−42°	−61°	100° C

«Нелогичность» поведения воды особенно ярко видна на графике. Получается, что переходы воды из твердого состояния в жидкое и газообразное происходят при температурах, намного более высоких, чем следовало бы.

Этим аномалиям найдено объяснение. Молекула воды H_2O построена в виде тупоугольного треугольника: угол между двумя связями кислород — водород 104°27′ (см. рисунок). Но поскольку оба водородных атома расположены по одну сторону от кислородного, электрические заряды в ней рассредоточиваются. Молекула воды полярна (см. *Химическая связь*), что является причиной особого взаимодействия между разными ее молекулами. Атомы водорода в молекуле H_2O, имея частичный положительный заряд, взаимодействуют с электронами атомов кислорода соседних молекул. Такая химическая связь называется водородной. Она объединяет молекулы H_2O в своеобразные *полимеры* пространственного строения; плоскость, в которой расположены водородные связи, перпендикулярна плоскости атомов той же молекулы H_2O. Взаимодействием между молекулами воды и объясняются в первую очередь незакономерно высокие температуры ее плавления и кипения. Нужно подвести дополнительную энергию, чтобы расшатать, а затем разрушить водородные связи. И энергия эта очень значительна. Вот почему, кстати, так велика теплоемкость воды.

Из подобных же молекулярных ассоциатов (объединений молекул) состоят и кристаллы обычного льда. «Упаковка» атомов в таком кристалле неплотная, и лед плохо проводит тепло. Плотность жидкой воды при температуре, близкой к нулю, больше, чем у льда. При 0° С 1 г льда занимает объем 1,0905 $см^3$, а 1 г жидкой воды — 1,0001 $см^3$. И лед плавает, оттого и не промерзают обычно насквозь водоемы, а лишь покрываются ледяным покровом. В этом проявляется еще одна аномалия воды: после плавления она сначала сжимается, а уж потом, на рубеже 4° С, при дальнейшем нагреве начинает расширяться.

При высоких давлениях обычный лед можно превратить в так называемые лед-II, лед-III и т. д.— более тяжелые и плотные кристаллические формы этого вещества. Самый твердый, плотный и тугоплавкий пока лед-VII получен под давлением 3 млрд. Па. Он плавится при +190° С.

Из химических свойств воды особенно важны способность ее молекул диссоциировать (распадаться) на *ионы* и способность воды растворять вещества разной химической природы. Роль воды как главного и универсального растворителя определяется прежде всего полярностью ее молекул (смещением центров положительных и отрицательных зарядов) и, как следствие, ее чрезвычайно высокой диэлектрической проницаемостью. Разноименные электрические заряды, и в частности ионы, притягиваются друг к другу в воде в 80 раз слабее, чем притягивались бы в воздухе. Силы взаимного притяжения между молекулами или атомами погруженного в воду тела также слабее, чем на воздухе. Тепловому движению в этом случае легче разобщить молекулы. Оттого и происходит растворение, в том числе многих труднорастворимых веществ: капля камень точит...

Диссоциация (распадение) молекул воды на ионы: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ или $2H_2O \rightarrow H_3O^+$ (ион гидроксония) $+ OH^-$ — в обычных условиях крайне незначительна; диссоциирует в среднем одна молекула из 500 000 000. При этом надо иметь в виду, что первое из приведенных уравнений сугубо условное: не может существовать в водной среде лишенный электронной оболочки *протон* H^+. Он сразу соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония H_3O^+. Считают даже, что ассоциаты водных молекул в действительности распадаются на значительно более тяжелые ионы, такие, например, как: $8H_2O \rightarrow H_9O_4^+ + H_7O_4^-$, а реакция $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ — лишь сильно упрощенная схема реального процесса.

Реакционная способность воды сравнительно невелика. Правда, некоторые активные *металлы* способны вытеснять из нее водород:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow,$$

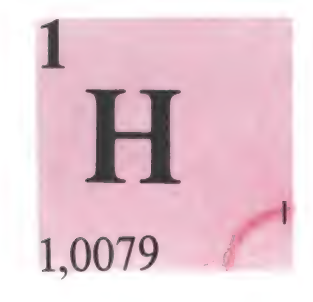
а в атмосфере свободного *фтора* вода может гореть:

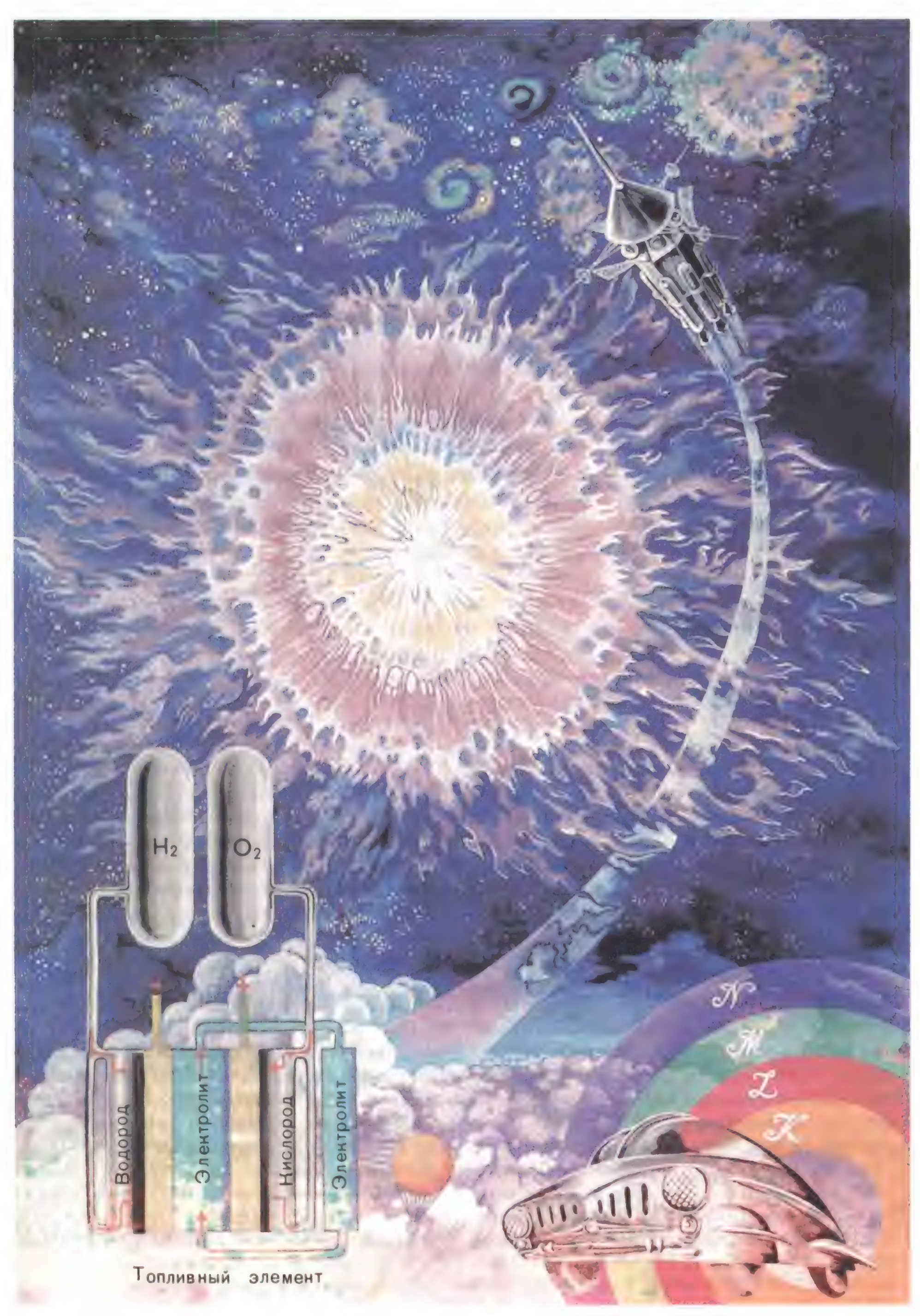
$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$$

На вопрос, много ли воды на Земле, ученые отвечают: очень много и очень мало одновременно. Почему много — очевидно: океаны, ледники, реки, дожди... А вот почему мало? Потому что потребности человечества в воде сегодня уже сравнимы с возобновляемыми ресурсами пресной воды на нашей планете. Потому что в процессах производства и жизнедеятельности мы загрязняем больше воды, чем очищаем. Потому что большая часть земной воды не вода вовсе, а достаточно концентрированные солевые и иные растворы. Поэтому необходимо беречь воду.

ВОДОРОД

Водород (лат. Hydrogenium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 1, атомная масса 1,0079.





Водород широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет по массе 1%. Он входит в состав самого распространенного вещества на Земле — воды, в состав соединений, слагающих угли, нефть, природные газы, а также организмы животных и растений. В космосе водород является самым распространенным элементом. В виде плазмы он составляет около половины массы Солнца, большинства звезд и т. д. *Слева*: на рисунке изображен работающий на водородном топливе элемент, который используется в электрохимическом генераторе для преобразования химической энергии (топлива в окислитель) в электрическую.
Справа внизу: автомобиль на водородном топливе.
Справа вверху: в будущем, возможно, в ракетах, отправляющихся в космос, будет использоваться в качестве топлива водород; это поможет сэкономить топливные ресурсы Земли.

В 1766 г. английский химик *Г. Кавендиш* собрал вытесняемый *металлами* из *кислот* «горючий воздух», исследовал его свойства. Но лишь 15 лет спустя было доказано, что этот «воздух» входит в состав *воды*, и дано ему название «гидрогениум», т. е. «рождающий воду», «водород».

На долю водорода на Земле, включая воду и воздух, приходится около 1% по массе. Это весьма распространенный и жизненно важный элемент. Он входит в состав всех растений и животных, а также самого распространенного на Земле вещества — воды.

Водород — самый распространенный элемент Вселенной. Он стоит в начале длинного и сложного процесса синтеза элементов в звездах.

Солнечная энергия — основной источник жизни на Земле. А первооснова этой энергии — термоядерная реакция, происходящая на Солнце в несколько ста-

дий. Результат ее — образование из 4 ядер водорода — *протонов* одного ядра гелия и двух позитронов. При этом выделяется огромное количество энергин.

Человеку удалось воспроизвести на Земле не очень точное подобие главной солнечной реакции. В земных условиях мы можем заставить вступить в такую реакцию только тяжелые *изотопы* водорода ^2H — дейтерий и ^3H — тритий. Обычный же водород с атомной массой 1 — протий — нам в этом смысле неподвластен. Управляемый термоядерный синтез как безграничный источник мирной энергии пока недоступен человеку.

В периодической системе элементов водород занимает особое место. Это элемент, с которого начинается периодическая таблица Менделеева. Он обычно стоит в I группе над *литием*. Потому что у атома водорода всего один валентный *электрон* (и вообще один электрон). Однако в современных изданиях таблицы Менделеева водород помещают также в VII группе над фтором, так как у водорода находят общее с *галогенами*. К тому же водород способен давать соединения с металлами — *гидриды*. Практически из них наиболее важно соединение лития с тяжелым водородом дейтерием.

У изотопов всех элементов основные физические и химические свойства практически индентичны. Но у изотопов водорода — протия, дейтерия и трития — они отличаются довольно сильно. Например, температура кипения протия, дейтерия и трития различаются на несколько градусов. Поэтому изотопы водорода разделить легче, чем изотопы любого другого элемента.

Водород — бесцветный газ, без вкуса и запаха. Он самый легкий из всех газов, в 14,4 раза легче воздуха. Водород становится жидким при —252,6° С и твердым при —259,1° С.

В обычных условиях химическая активность водорода невысока, он реагирует с *фтором, иодом* и *хло-*

ГЕНРИ КА́ВЕНДИШ (1731—1810)



Английский физик и химик, один из создателей химии газов, член Лондонского королевского общества.

Окончив Кембриджский университет в 1753 г., Г. Кавендиш много времени уделял проведению научных экспериментов. В 1766 г. он выделил в чистом виде *водород* («горючий воздух») и углекислый газ («связанный воздух»), а также определил их плотность. Тем самым он ввел в науку важную характеристику газов.

Особенно подробно Кавендиш изучил водород. Лишь после опытов Кавендиша водород был описан как своеобразное вещество, обладающее особыми свойствами. Ученый выяснил, что «горючий воздух» может быть получен разными способами: действием железа, цинка, олова на соляную кислоту, олова и цинка — на серную. И в каждом случае образуется один и тот же «горючий воздух». Кавендиш обнаружил, что «горючий воздух» не поддерживает горения и не годится для дыхания животных, а при смешивании с обыкновенным воздухом взрывается. Но понять, что «горючий воздух» — это самостоятельный химический элемент, Кавендиш так и не смог. Это открытие сделал *А. Лавуазье* в 1787 г.

В 1772 г. Кавендиш открыл еще один новый газ — *азот*, но сообщил об этом лишь своему другу *Д. Пристли*, поэтому первооткрывателем азота считают малоизвестного английского химика XVIII в. Д. Резерфорда. Но Кавендиш впервые подробно изучил свойства азота.

В первой половине 1780-х гг. Кавендиш сделал два замечательных открытия. Во-первых, он установил, что при соединении в определенных объемных соотношениях водорода и кислорода (примерно 2:1) образуется *вода* (1784). Но он не сделал из этого вывод, что вода — сложное вещество (см. *А. Л. Лавуазье*). Во-вторых, он открыл, что при пропускании электрического искрового разряда через смесь кислорода и азота получаются оксиды азота, которые при поглощении водой дают азотную кислоту, а при взаимодействии с раствором щелочи — соли азотной кислоты (1785).

Первое из этих открытий А. Лавуазье сразу же использовал для установления сложного состава воды (1784). Спустя два десятилетия *Ж. Л. Гей-Люссак* вновь провел многочисленные количественные исследования объемных отношений исходных веществ при образовании воды. Полученные результаты он обобщил в законе простых объемных отношений реагирующих газов, который сыграл значительную роль в разработке *атомно-молекулярного учения*

В результате экспериментов, проведенных в 1781 г., Г. Кавендиш определил, что в воздухе по объему содержится 20,83% кислорода. По современным данным, полученным с помощью новейшей техники исследований, это число установлено более точно — 20,95%.

Результаты работ Кавендиша широко использовались химиками и физиками в XIX—XX вв.; например, внимательное изучение лабораторного журнала Кавендиша помогло ученым в 1894 г. открыть инертный газ — аргон.

ром. Но при повышенной температуре водород взаимодействует с *бромом*, иодом, *серой*, *селеном*, *теллуром*, а в присутствии катализаторов — с *азотом*, образуя аммиак NH_3. Смесь 2 объемов H_2 и 1 объема O_2 — ее называют гремучим газом — при поджигании сильно взрывается. Водород горит в кислороде несветящимся пламенем, образуя воду.

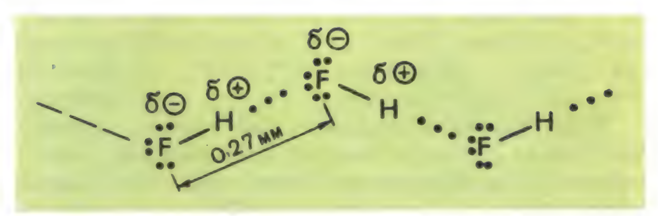
При высокой температуре водород способен «изъять» *кислород* из молекул многих соединений, в том числе из большинства *оксидов металлов*. Для химика водород — это прежде всего великолепный восстановитель, правда пока еще довольно дорогой. Да и работать с ним непросто. Поэтому в промышленных масштабах восстановление водородом (например, металлов из оксидов) применяется весьма ограниченно.

Водород широко используют в процессе гидрогенизации — превращения жидких жиров в твердые, например для получения из растительных масел пищевого маргарина, а также в ряде химических синтезов. Крупнейшими потребителями водорода в *химической промышленности* до сих пор остаются производства аммиака и метилового спирта.

Все больший интерес в наши дни проявляют к водороду как к источнику тепловой энергии. Действительно, при сгорании чистого водорода выделяется значительно больше тепла, чем при сжигании такого же количества любого горючего. Появились даже конструкции автомобилей на водородном топливе. В большинстве из них источником водорода служат твердые гидриды некоторых металлов, которые при определенных условиях прочно удерживают связанный с ними водород. Но стоит эти условия изменить, например повысить температуру сверх какого-то, обычно довольно невысокого, порога, и водород начинает выделяться в устройство, заменяющее такой машине карбюратор. Конечно, на пути создания массового водородного автомобиля еще стоят многие технические трудности. Но, видимо, они будут преодолены достаточно скоро, так как такое топливо энергетически выгодно. К тому же при сжигании водорода не образуется вредных примесей, загрязняющих атмосферу, а получается только чистая вода.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

При определенных условиях атом *водорода* способен соединяться одновременно с двумя другими атомами. Как правило, с одним из них он образует прочную ковалентную связь, а с другим — слабую. Она и получила название водородной связи. Эту связь схематически принято изображать пунктиром: RA—H... ...BR′. В качестве A большей частью выступают электроотрицательные атомы (O, N, F, Cl), в качестве B — атомы, имеющие неподеленные пары электронов (O, N, F, S, Cl). Часто атомы A и B оказываются атомами одного и того же элемента. Энергия разрыва водородной связи меньше характерной энергии ковалентной связи, но превосходит энергию межмолекулярных взаимодействий, изменяясь в пределах от 8 до 40 кДж/моль. Образование водородной связи происходит в результате притяжения водорода, связанного с электроотрицательным атомом и потому несущего заметный эффективный положительный заряд, к отрицательно поляризованному атому другой или той же самой молекулы. Малые размер и масса атома водорода, а также отсутствие у него внутренних электронов приводят к тому, что водородная связь превосходит по энергии межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь играет важную роль в процессах *электролитической диссоциации* и *гидролиза*, ассоциации молекул и т. д. Например, в твердом, жидком и даже газообразном состоянии молекулы HF объединены в зигзагообразные цепи:



Важную роль играют водородные связи также в молекулах органических соединений: *спиртов*, *белков*, *нуклеиновых кислот* и т. д.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода, являясь электролитом (см. *Электролиты*), в незначительной степени диссоциирует (распадается) на *ионы* H^+ и OH^-, которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами (см. *Равновесие химическое*):

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (1)$$

Равновесную концентрацию ионов обычно обозначают с помощью квадратных скобок [ ] и выражают в молях ионов в 1 л раствора. Как видно из уравнения диссоциации воды (*1*), в ней концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы. Опытом установлено, что в 1 л воды при комнатной температуре (22° C) диссоциации подвергаются лишь 10^{-7} моль и при этом образуется 10^{-7} моль/л ионов H^+ и 10^{-7} моль/л ионов OH^- (гидроксид-ионов).

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называется ионным произведением воды (обозначается $K_в$). При определенной температуре $K_в$ — величина постоянная. Численное значение его при 22° C равно 10^{-14}:

$$K_в = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \qquad (2)$$

Постоянство произведения $[H^+][OH^-]$ означает, что в любом водном растворе ни концентрация

ионов водорода, ни концентрация гидроксид-ионов не может быть равна нулю. Иными словами, любой водный раствор *кислоты*, *основания* или *соли* содержит как H^+-ионы, так и гидроксид-ионы OH^-.

Из постоянства произведения $[H^+][OH^-]$ следует, что при уменьшении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислять концентрацию H^+-ионов, если известна концентрация гидроксид-ионов OH^-, и наоборот. Например, если в водном растворе $[H^+]=10^{-3}$ моль/л, то $[OH^-]$ определится так (см. уравнение *2*):

$$OH^- = \frac{K_в}{H^+} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выражать через концентрацию либо ионов H^+, либо ионов OH^-. На практике пользуются первым способом. Тогда для нейтрального раствора $[H^+]=10^{-7}$, для кислого $[H^+]>10^{-7}$ и для щелочного $[H^+]<10^{-7}$ моль/л.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель и обозначать символом pH (читается «пэ-аш»). Водородным показателем pH называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (3)$$

или

$$[H^+] = 10^{-pH}, \quad (4)$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода, моль/л.

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком С. Сёренсеном в 1909 г.: буква «р» — начальная буква датского слова potenz — „математическая степень'', буква «Н» — символ водорода.

С помощью pH реакция *растворов* характеризуется так: нейтральная pH 7, кислая pH<7, щелочная pH>7. Наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной pH и реакцией раствора можно выразить следующим образом:

чем меньше pH, тем больше концентрация ионов H^+, т. е. выше кислотность среды; и наоборот, чем больше pH, тем меньше концентрация ионов H^+, т. е. выше щелочность среды.

В качестве примера можно привести значения pH некоторых растворов и указать соответствующую им реакцию среды. Так, у желудочного сока pH 1,7 (сильнокислая реакция), у торфяной воды pH 4 (слабокислая), у дождевой воды pH 6 (слабокислая), у водопроводной воды pH 7,5 (слабощелочная), у крови pH 7,4 (слабощелочная), у слюны pH 6,9 (слабокислая), у слез pH 7 (нейтральная).

Исключительно важно знать значение pH и регулировать его для управления различными явлениями и процессами и в природе, и в технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности протекают лишь при определенной реакции среды. Наш организм нормально функционирует только тогда, когда и в крови, и в тканевых жидкостях важнейших органов поддерживается определенное соотношение H^+ и OH^--ионов (с незначительными колебаниями).

Качественно кислотность или щелочность среды определяют с помощью обычных *индикаторов* (лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый). В условиях производства применяют весьма точные инструментальные методы определения pH — с помощью прибора pH-метра.

ВОЗГОНКА

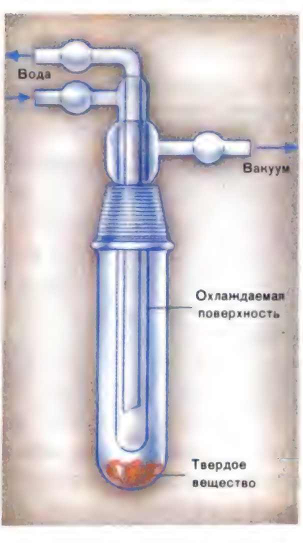
Возгонка (или сублимация) — переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. При возгонке в нагреваемой части прибора кристаллическое вещество испаряется, а в охлаждаемой — снова конденсируется с образованием кристаллов. Возгонка протекает вследствие нарушения равновесия в системе кристаллы — пар путем отведения паров возгоняемого вещества и их конденсации. Этим методом можно очищать любые вещества, имеющие достаточную упругость паров при температурах ниже температуры плавления. Для преодоления межмолекулярных сил кристаллической решетки необходимо сообщить веществу энергию, которую называют теплотой возгонки. Поскольку пары вещества удаляются от поверхности испарения посредством диффузии, то скорость возгонки зависит от ско-

КАК ЗВУЧИТ СУХОЙ ЛЕД

К веществам, которые возгоняются, не плавясь, относится и твердый оксид углерода (IV) CO_2, известный всем как сухой лед. Так как он затвердевает лишь при −78° С, то с кусочками сухого льда надо обращаться осторожно, брать их только пинцетом, на всякий случай надев перчатки. Налейте в кастрюлю холодной воды и поставьте ее на твердое основание, лучше всего на кафельные плитки. А под кастрюлю положите кусочек сухого льда. Как только твердый оксид углерода окажется придавленным, раздастся резкий звук, похожий на визг.

Объяснение опыта: зажатый между кафелем и дном кастрюли сухой лед возгоняется, и пары слегка приподнимают кастрюлю. Но давление тут же падает, кастрюля опускается, потом опять подпрыгивает — и так много раз в секунду. Возникают колебания звуковой частоты, которые усиливаются резонатором — той же кастрюлей.





Опыт, позволяющий наблюдать возгонку иода.
Слева: при нагревании иод возгоняется, оседая в виде блестящих тонких пластинок.
Справа: в охлаждаемой части прибора для возгонки иод конденсируется с образованием кристаллов. Возгонка служит для очистки иода в лаборатории и в промышленности.

рости диффузии. Скорость диффузии увеличивают различными способами: повышением температуры, проведением возгонки в вакууме или в токе инертного газа и уменьшением расстояния между нагреваемой и охлаждаемой поверхностями. Для ускорения возгонки иногда исходное вещество или смесь веществ расплавляют. Такой метод называется квазивозгонкой. Часто возгонка как способ очистки веществ более производительна, чем *кристаллизация*, к тому же она исключает загрязнение очищенного вещества механическими примесями и молекулами растворителя.

ПАВЕЛ ПОЛИЕВКТОВИЧ ШОРЫГИН (1881—1939)



Советский химик-органик, академик. С детства увлекаясь химией, он после окончания реального училища поступил на химическое отделение Московского технического училища (с 1917 г.— Московское Высшее техническое училище, затем МВТУ имени Н. Э. Баумана, с 1989 г.— Московский технический университет имени Н. Э. Баумана). В студенческие годы Шорыгин опубликовал несколько научных работ по вопросам облагораживания текстильных тканей и свойств красителей. Проходил стажировку в Германии.

Научная деятельность Шорыгина началась в 1906 г. в лаборатории технической органической химии Московского технического училища. Значительный вклад ученый внес в химию натрийорганических соединений. Фактически эта область была возрождена им, поскольку систематические исследования по натрийорганическим соединениям проводились только в середине XIX в.

Первоначальной целью изысканий, начатых Шорыгиным, было получение жирноароматических *кетонов* из смеси хлористого бензоила и галогеналкила при действии металлического *натрия*. В основе метода, предложенного ученым, лежали реакция Вюрца (синтез *алифатических соединений* действием металлического натрия на раствор алкилиодидов в безводном эфире) и реакция образования бензилхлорида из бензоилхлорида. Однако оказалось, что реакция Вюрца протекает совсем не так, как считалось ранее. Шорыгин доказал, что она идет в две стадии и промежуточным продуктом является натрийорганическое соединение. Благодаря этому открытию стала возможной правильная трактовка реакций между натрийорганическими соединениями и галоидными алкилами (см. *Элементоорганические соединения*).

В 1910 г. в Московском университете П. П. Шорыгин защищает магистерскую диссертацию на тему «Исследование в области металлоорганических соединений натрия». В дальнейшем ученый уделял много внимания реакциям взаимодействия простых *эфиров* с натрийалкилами и металлическим натрием (реакция Шорыгина, реакция Шорыгина — Уанклина).

С 1907 г. П. П. Шорыгин по рекомендации *Н. Д. Зелинского* начал изучать *углеводы*. Во многом благодаря Шорыгину в нашей стране было создано промышленное производство искусственного волокна (см. *Волокна химические*). В начале 30-х гг. по его инициативе в Мытищах (под Москвой) был организован Всесоюзный научный институт искусственного волокна (ВНИИВ). Этот институт занимался всеми проблемами, связанными с искусственным волокном, проводил важнейшие работы по изучению целлюлозы и был нацелен на решение задач, касающихся методов изучения и использования искусственного волокна.

П. П. Шорыгин — автор классических трудов по химии углеводов и учебников по *органической химии*. Он принимал также деятельное участие в развитии отечественной парфюмерной промышленности и исследований в области *поликонденсации*.



Синтетические волокна «курлен» — продукция Курского производственного объединения «Химволокно».

ВОЛОКНА ХИМИЧЕСКИЕ

Волокна, получаемые из органических природных веществ и синтетических *полимеров*.

Химические волокна делят на две большие группы — искусственные и синтетические волокна. Искусственные — получают при химической переработке природных полимеров, прежде всего целлюлозы. Синтетические — приготавливают из волокнообразующих полимеров, полученных в результате химического синтеза. Таковы полиамидные, полиэфирные, полипропиленовые и многие другие волокна — капрон, найлон, лавсан и т. п.

Искусственные волокна появились раньше синтетических. Еще в 1853 г. в Англии было предложено формовать тонкие нити из раствора нитроцеллюлозы в смеси спирта с эфиром. В промышленных масштабах такие волокна получали сравнительно недолго — в конце XIX — начале XX в. А вот вискозный шелк, выпускаемый с 1905 г., и поныне не утратил значения. Вискозную нить получают из концентрированного раствора целлюлозы в разбавленном едком натре. С 1918—1920 гг. ведется промышленное производство ацетатного шелка из ацетилцеллюлозы.

История синтетических волокон началась в 1932 г. Тогда в Германии приступили к промышленному выпуску первого такого волокна — поливинилхлоридного, применяемого в технических целях. Дальнейшим хлорированием поливинилхлорида получают перхлорвиниловую смолу, из которой изготавливают химически стойкое волокно — хлорин. В 1930-е гг. стали получать волокна из полиамидных смол — полимеров, являющихся синтетическими аналогами *белков*. В их молекулах есть такие же, как и у белков, многократно повторяющиеся группы —CO—NH—. Первые полиамидные волокна — найлон и капрон — по некоторым свойствам превосходят натуральный шелк. Появились также синтетические волокна иной химической природы — полиэфирные, полиолефиновые (на основе полимеризации этилена) и др.

Технология производства многих синтетических волокон проста: расплав или раствор полимера продавливают через тончайшие отверстия фильеры (диаметр отверстий от 50 до 500 микрометров) в камеру с холодным воздухом, где происходит отвердение, превращение струек в волокно. Так получают и капрон, и найлон. Непрерывно образующуюся нить наматывают на бобину.

Но не все химические волокна получаются таким путем. Отвердение ацетатных волокон происходит в среде горячего воздуха, чтобы испарился растворитель, а отвердение нитей вискозных и некоторых других волокон — в осадительных ваннах со специально подобранными жидкими реагентами. В процессе формования волокна на бобинах вытягивают, чтобы цепные полимерные молекулы в них приняли более четкий порядок (расположились параллельно). Силы межмолекулярного взаимодействия при этом возрастают, и прочность волокна увеличивается. Вообще на свойства волокон можно влиять по-разному: меняя скорость выдавливания, состав и концентрацию веществ в осадительной ванне, температуру прядильного раствора и ванны (или воздушной камеры), изменяя размеры отверстий фильер. Чем меньше отверстие, тем тоньше будет волокно, тем сильнее поверхностные силы будут влиять на свойства сделанной из этого волокна ткани.

Важной характеристикой прочностных свойств волокна считается разрывная длина, при которой волокно разрывается под действием собственной тяжести. У природного хлопкового волокна она изменяется от 5 до 10 км, ацетатного шелка — от 12 до 14, натурального — от 30 до 35, вискозного волокна — до 50, а воло́кна из полиэфиров и полиамидов бывают еще прочнее. У найлона высшего качества, например, разрывная длина достигает 80 км.

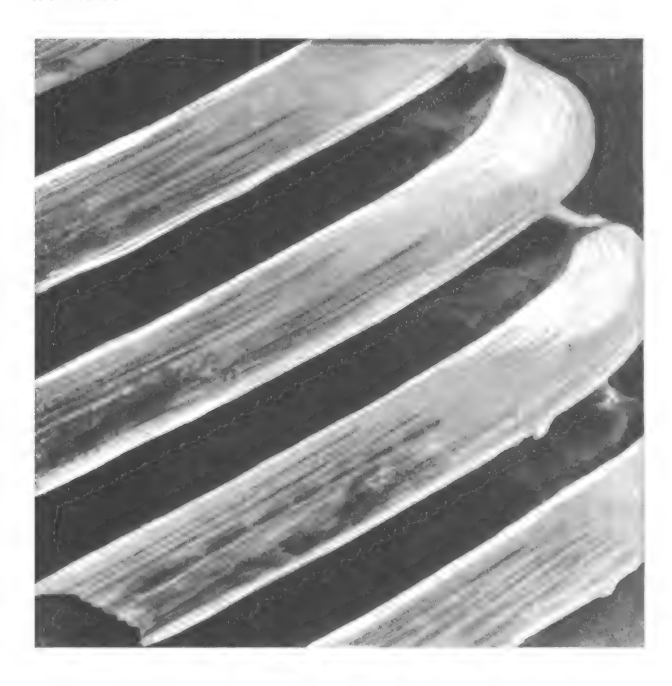
Химические волокна успешно заменяют натуральные — шелковые, шерстяные, хлопчатобумажные, нередко превосходя их по своим качествам.

ВОЛЬФРАМ

Вольфрам (лат. Wolframium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 74, атомная масса 183,85.



Открыт в конце XVIII в. почти одновременно, соответственно в 1781 и 1783 гг., шведскими химиками *К. Шееле* и Т. Бергманом и испанскими химиками братьями д'Элюар. Вольфрам достаточно редок — содержание его в земной коре оценивается $1 \cdot 10^{-4}\%$ по массе.









На фотографии: вольфрамовая спираль новой электрической лампочки; после двух недель работы; изношенная спираль (увеличение в 500 раз); излом перегоревшей спирали (увеличение в 2500 раз).

Вольфрам — самый тугоплавкий из всех *металлов*. Температура его плавления +3410° С (как на поверхности Солнца), а кипения +5900° С. Вольфрам — очень тяжелый, в 1,7 раза тяжелее *свинца*, блестящий темно-серый металл. В соединениях он проявляет степени окисления 0, +2, +3, +4, +5, +6. Степень окисления 0 у вольфрама в карбониле $W(CO)_6$. Самые устойчивые соединения вольфрама — со степенью окисления +6. При нагревании выше 400° С вольфрам окисляется на воздухе. На вольфрам не действуют *кислоты*, но он легко растворяется в смеси азотной HNO_3 и плавиковой HF кислот.

Вольфрам образует *сплавы* со многими металлами, но обычно эти сплавы получают спеканием, а не сплавлением. Это понятно: при температуре плавления вольфрама многие металлы уже превращаются в пар.

Большая часть производимого в мире вольфрама используется в *металлургии* для легирования инструментальных и некоторых других видов сталей. Изделия из сплавов вольфрама обычно изготовляют методами порошковой металлургии. В любой электролампочке светит раскаленный вольфрамовый волосок. Но для целей электротехники вольфрама идет сравнительно немного. Одного килограмма вольфрама достаточно для изготовления примерно 20 000 ламп. Карбид вольфрама WC близок по твердости к алмазу, износоустойчив и тугоплавок. Сплав вольфрама, *никеля* и *меди* служит для изотовления контейнеров, где хранят радиоактивные вещества. Защитное действие этого сплава значительно выше, чем у свинца. Вольфрам незаменим при изготовлении деталей электровакуумных приборов в радиоэлектронике и рентгенотехнике.

ВСЕСОЮЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

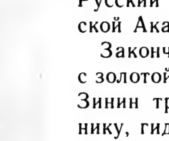
Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева (Менделеевское общество) — научное общество, объединяющее научных работников — химиков, инженеров, техников, преподавателей, рабочих-новаторов химической промышленности. Менделеевское общество — преемник Русского химического общества, основанного в 1868 г., преобразованного в Русское физико-химическое общество в 1878 г. Основателями общества были выдающиеся русские химики



Значок «Юный химик» Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева.

Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров, Н. Н. Зинин, Н. А. Меншуткин, А. Н. Энгельгардт, Н. Н. Соколов, *А. А. Воскресенский, В. В. Марковников.* Первым его президентом был избран Н. Н. Зинин. В деятельности

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗИНИН (1812—1880)



Русский химик-органик, член Петербургской Академии наук.

Закончив в 1833 г. Казанский университет с золотой медалью за работу по астрономии, Зинин три года преподавал физику, механику, гидростатику и гидродинамику. Затем ему поручили также вести курс «чистой химии». Но для того чтобы квалифицированно преподавать химию в университете, надо было научиться работать в лаборатории. Центром по проведению химических экспериментальных и теоретических исследований в 30—40-е гг. XIX в. была лаборатория немецкого ученого *Ю. Либиха* в Гисенском университете. Получив командировку за границу для совершенствования химических знаний, Зинин большую часть времени проработал в лаборатории Ю. Либиха.

После возвращения на родину он в 1841 г. стал преподавать химическую технологию и органическую химию в Казанском университете, одновременно изучая *ароматические соединения.* В 1842 г. появилось сообщение Зинина о синтезе анилина («бензидама» у Зинина) и α-нафтиламина («нафтилидама»), полученных им при действии сульфида аммония на ароматические нитросоединения — нафталин и нитробензол. После того как в 1856 г. химики нашли несложный для промышленного осуществления способ получения красителей при окислении анилина, реакция Зинина приобрела большое значение для создания промышленности синтетических красителей (см. *Красители и краски*). В наши дни область промышленного использования ароматических аминов, и в первую очередь анилина, значительно расширилась: помимо получения красителей она включает также производства лекарственных веществ, пластмасс, ускорителей вулканизации каучука, взрывчатых веществ.

Зинин провел и другие исследования по *органической химии*: им были открыты производные мочевины, используемые в настоящее время как лекарственные препараты, а также некоторые азо- и диазо-

АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ ВОСКРЕСЕНСКИЙ (1809—1880)



Русский химик-органик, реформатор химического образования в России, член-корреспондент Петербургской Академии наук.

В 1836 г. Воскресенский окончил с золотой медалью физико-математический факультет Главного педагогического института в Петербурге. Вскоре по рекомендации своего учителя *Г. И. Гесса* Воскресенский был направлен за границу для совершенствования экспериментальных навыков. Во время этой научной командировки молодой ученый работал в самой совершенной в то время лаборатории немецкого химика *Ю. Либиха* в Гисенском университете. Там Воскресенский провел исследование состава и свойств хинной кислоты и ее производных. Ему удалось получить новое вещество — бензохинон, изучить физические и химические свойства этого первого представителя класса хинонов. Впоследствии хинон стали широко использовать как исходное вещество в промышленности красителей. В наши дни открытый Воскресенским α-бензохинон применяется в производстве красителей (см. *Красители и краски*) и фотоматериалов (как сырье для получения гидрохинона), как дубящее вещество и окислитель в различных химических превращениях. Либих высоко оценил исследования Воскресенского, проведенные в Гисене.

В 1841 г. Воскресенский впервые выделил из бобов какао алкалоид теобромин, исследовал его состав и свойства и показал отличие этого вещества от кофеина, содержащегося в кофе и чае. Ученый провел анализ состава русских антрацитов и доказал, что они содержат большее количество углерода, чем многие зарубежные сорта.

В 1843 г. Воскресенский стал профессором химии Петербургского университета, в 1861 г.— деканом физико-математического факультета, а спустя еще 2 года — ректором столичного университета. «Воскресенский старается... удовлетворить всем требованиям, обращенным к нему как к новому

общества принимали участие *А. П. Бородин*, М. Г. Кучеров, *А. Е. Фаворский*, Д. П. Коновалов, *И. А. Каблуков, А. Н. Бах, А. Е. Арбузов, Н. Д. Зелинский, Н. С. Курнаков*, В. И. Вернадский, Л. А. Чугаев, Н. А. Шилов, Д. Н. Прянишников и многие другие знаменитые ученые — гордость русской и советской науки. На заседаниях Русского химического общества были сделаны доклады о развитии теории химического строения органических соединений и об открытии *периодического закона химических элементов.*

В наши дни общество насчитывает более 400 тыс. членов. Оно подразделяется на секции по важнейшим отраслям химической науки: неорганической, органической, аналитической, полимерной химии, химической технологии. Кроме того, есть секция по охране окружающей среды, химическому образованию, студенческая секция, секция «Юный химик». Общество имеет отделения во всех союзных республиках и во многих краях, областях и автономных республиках нашей страны.

Менделеевское общество — инициатор многих важных мероприятий, организуемых с целью развития химической науки и техники. Проводятся Менделеевские съезды по общей и прикладной химии, совещания, конференции, симпозиумы, смотры и конкурсы, научные школы и семинары. Общество издает «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», поддерживает деловые контакты с зарубежными научно-техническими обществами.

Всесоюзное химическое общество ведет большую работу по пропаганде химических знаний, особенно среди учащейся молодежи. Этим занимается, в частности, секция «Юный химик», объединяющая более 140 тыс. учащихся средних школ, ПТУ и техникумов. Секция принимает участие в организации химических олимпиад учащихся, проводит всесоюзные смотры коллективов юных химиков и конкурсы работ учащихся — членов химических кружков. По итогам смотров и конкурсов организуются летние слеты юных химиков, на которых в течение целого месяца юные химики встречаются с известными советскими учеными-химиками, слушают лекции и выступают со своими сообщениями, участвуют в конкурсах.

соединения, которые сейчас применяются для синтеза красителей. С 1848 по 1864 г. Зинин заведовал кафедрой химии Медико-хирургической академии в Петербурге и там же был директором химических работ с 1864 по 1874 г. Н. Н. Зинин вместе с *А. А. Воскресенским* создал школу химиков, из которой впоследствии вышли такие замечательные ученые, как *А. М. Бутлеров, В. В. Марковников, А. П. Бородин* и др.

Авторитет Зинина среди русских химиков был очень велик. Когда в 1868 г. в России было создано их научное объединение — Русское химическое общество, академика Зинина избрали его президентом В течение 10 лет ученый руководил работой общества, деятельность которого благотворно влияла на совершенствование химической науки и промышленности в России. После смерти Зинина Русское химическое общество учредило премию имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенского: «За исследования, сделанные в России для поощрения дальнейшего развития химии».

русскому химику,— писал самый замечательный ученик Воскресенского *Д. И. Менделеев*.— Он читает в Университете, в Педагогическом институте, в Институте путей сообщения, в Инженерной академии, в Пажеском корпусе и в Школе гвардейских прапорщиков и удерживает эти места, пока не народился сонм свежих русских сил, могущих его заменить. Плодом такой усиленной педагогической деятельности является то множество русских химиков, которое и дало ему прозвище «дедушки русских химиков».

Воскресенский ввел в русских высших учебных заведениях систематические лабораторные занятия, прививал студентам интерес к самостоятельным исследованиям. Все силы он отдавал воспитанию в стране нового поколения химиков. Среди его учеников — *Д. И. Менделеев, Н. А. Меншуткин*, Н. Н. Бекетов и другие известные ученые.

ВЫПАРИВАНИЕ

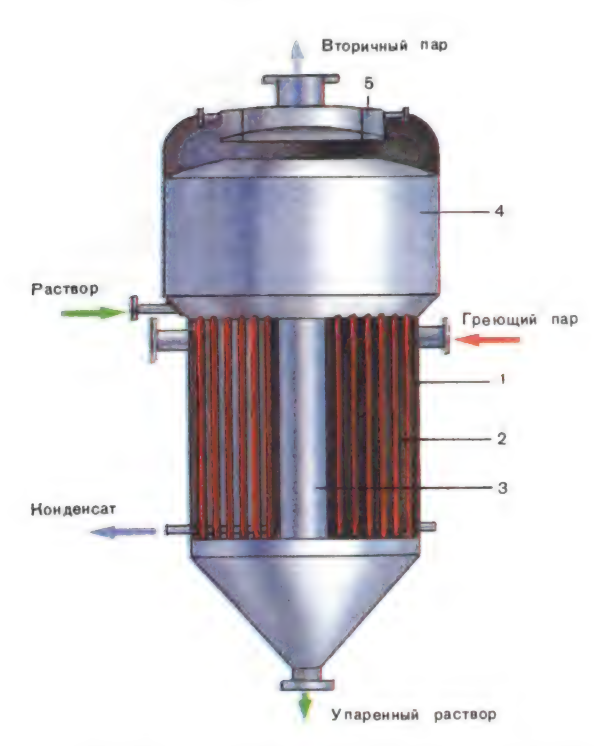
В *химической технологии* часто возникает необходимость уменьшить или, наоборот, увеличить концентрацию вещества в каком-либо растворе (см. *Растворы*).

Разбавить раствор нетрудно: можно просто долить в него растворителя. Для того чтобы сделать раствор более концентрированным, нужно удалить из него избыток растворителя кипячением. Избыток растворителя отгоняется в виде пара.

А если растворенное вещество нестойкое, разлагается при кипячении? Тогда выпаривание раствора следует проводить в вакууме, при пониженной температуре.

При выпаривании обычно не происходит химических реакций, но по мере повышения концентрации физические свойства раствора изменяются: растет температура кипения раствора, увеличиваются его плотность и вязкость и т. д. Температура кипения

Выпарной аппарат с центральной циркуляционной трубой: *1* — корпус; *2* — нагревательные трубки; *3* — циркуляционная труба; *4* — сепаратор; *5* — отбойник.





зависит от природы растворенного вещества, например: 60%-ный раствор сахара кипит при 103°С, а раствор щелочи (КОН) такой же концентрации — при 178,8°С.

В лаборатории выпаривать раствор можно в фарфоровой чашке в вытяжном шкафу.

В *химической промышленности* используют разнообразные по конструкции выпарные аппараты, нагреваемые паром, высококипящими жидкостями, топочными газами. Основная задача при конструировании таких аппаратов — увеличить поверхность нагрева и уменьшить расход тепла. Для этой цели используют аппараты различных конструкций: трубчатые нагреватели, пленочные и др.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения — это природные и синтетические вещества с большой молекулярной массой, от нескольких тысяч до нескольких миллионов. К этим соединениям относятся все *полимеры*. Но понятие «высокомолекулярные соединения» шире, чем понятие «полимеры». Молекулы полимеров построены из множества повторяющихся элементарных звеньев, образующихся в результате взаимодействия и соединения друг с другом одинаковых или разных сравнительно простых молекул — *мономеров*. Высокомолекулярные соединения не обязательно имеют такую структуру макромолекул, но подавляющему большинству их свойственно полимерное строение.

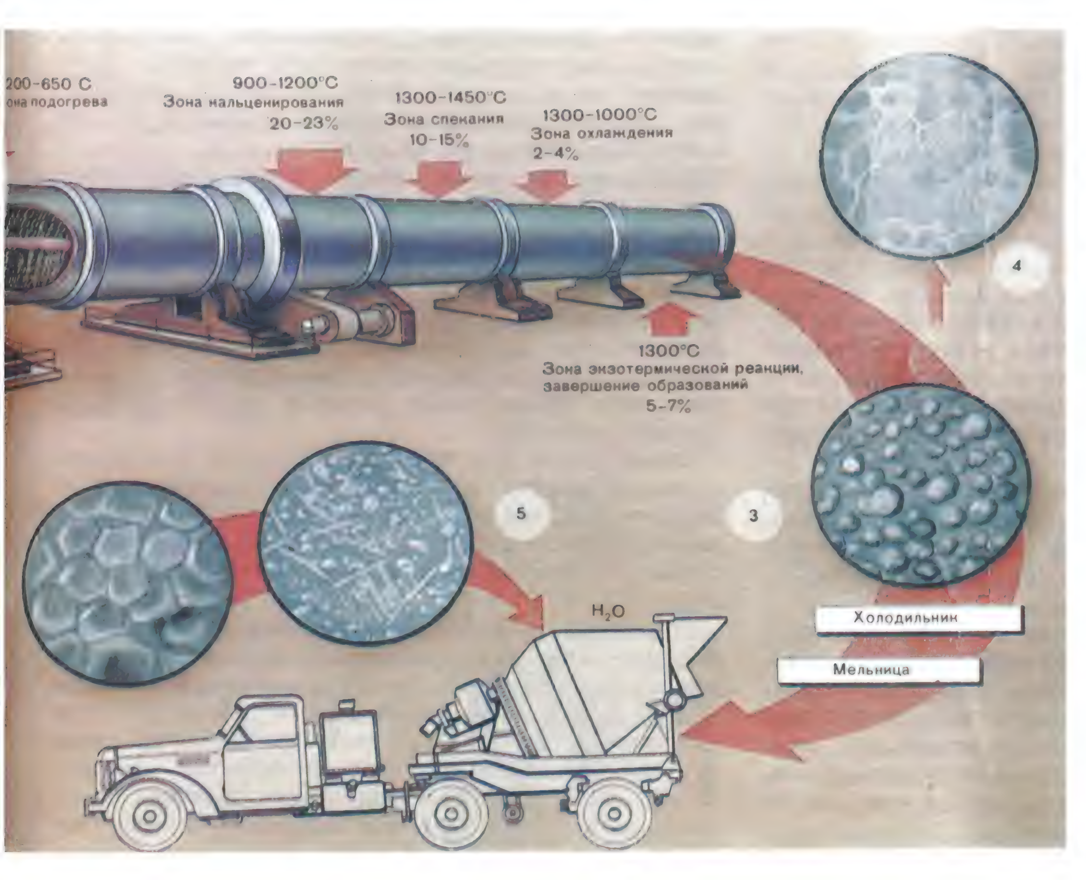
Природные высокомолекулярные соединения — это крахмал и целлюлоза, а также *белки* и природные каучуки (см. *Каучуки и эластомеры*).

Синтетические высокомолекулярные соединения, или синтетические полимеры, образуются в результате химических реакций *поликонденсации* и *полимеризации*. На их основе получают *пластические массы*, синтетические каучуки и синтетические волокна (см. *Волокна химические*).

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Вяжущие материалы — минеральные и органические вещества, применяемые для скрепления элементов строительных конструкций в единое целое.

Шире всего применяются вяжущие материалы, получаемые из минерального сырья. Так, один из самых известных вяжущих материалов — строительный гипс получают из гипсового камня — природного сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Его измельчают и нагревают до 140—190°С. При этом часть



Производство цемента: *1* — шлак под микроскопом; *2* — глинистые минералы; *3* — фото клинкера; *4* — микрофотография клинкера; *5* — цемент; *6* — микрофотография цемента; *7* — время схватывания вяжущих материалов.

кристаллизационной воды испаряется, гипс превращается в алебастр $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Смешанный с водой алебастровый порошок начинает жадно присоединять воду, вновь превращаясь в гипс. При этом полужидкая масса твердеет, соединяя детали из твердых строительных материалов. Однако гипс недостаточно прочен и потому применяется ограниченно. Основным вяжущим материалом нашего времени стал портланд-цемент, изобретенный еще в первой четверти XIX в.

Главные компоненты цемента — известняк $CaCO_3$ и глина. После измельчения их смешивают (обычно в воде) и направляют во вращающуюся печь, в разных зонах которой поддерживают температуры от 200 до 1450°C. Под действием нагрева из сырья удаляются вода, углекислый газ, летучие примеси. После прохождения зон подогрева и декарбонизации (освобождение от углерода, по реакции: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) в печи образуется смесь четырех оксидов: CaO, SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3, которые вступают между собой в твердофазные химические реакции при температуре от 400°C и выше. В результате этих реакций происходит образование минералов цемента, из которых главные — алит $3CaO \cdot SiO_2$ и белит $2CaO \cdot SiO_2$. Из них в основном состоят гранулы клинкера — окончательного продукта, получаемого во вращающихся печах цементного производства. Охлажденный клинкер размалывают в мельчайшую пудру: ярко выраженными свойствами вяжущих материалов обладают лишь частицы цемента размерами меньше 40 мкм. Из этих частиц изготовляют и цементное тесто, и бетонную массу, способную твердеть под действием воды.

Время схватывания минеральных вяжущих материалов от 45 мин до 12 ч после смешивания с водой. Но это лишь первая стадия образования новых кристаллов. Их изменения — физические и химические — будут продолжаться еще долго: в полностью, казалось бы, отвердевшим цементном камне, в давно построенных сооружениях.

Минеральные вяжущие материалы, в том числе и цементы, бывают разными по составу и свойствам. Не одинакова прочность цементного камня, образованного цементами разных марок и сортов. Важнейшая характеристика цементного камня — предел прочности на сжатие — определяет марку цемента: 100, ..., 500, ..., 900 кг/см^2.

Почти 80% всех вяжущих материалов, применяемых в современном строительстве,— это цемент и материалы на его основе.

Наряду с минеральными вяжущими материалами современное строительство широко использует и органические — битумы и асфальты, получаемые из тяжелых фракций переработки нефти (см. *Нефтехимия*), и герметики, изготовляемые на основе некоторых синтетических *полимеров*. Герметики, как говорит их название, применяют для лучшей герметизации различных частей зданий и сооружений.

Г

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Природный газ — одно из важнейших горючих ископаемых, занимающее ключевые позиции в топливно-энергетических балансах многих государств, важное сырье для химической промышленности. Почти на 90% он состоит из *углеводородов,* главным образом метана CH_4. Содержит и более тяжелые углеводороды — этан, пропан, бутан, а также меркаптаны и сероводород (обычно эти примеси вредны), азот и углекислый газ (они в принципе бесполезны, но и не вредны), пары воды, полезные примеси гелия и других *инертных газов*.

Энергетическая и химическая ценность природного газа определяется содержанием в нем углеводородов. Очень часто в месторождениях он сопутствует нефти. Разница в составе природного и попутного нефтяного газа имеется. В последнем, как правило, больше сравнительно тяжелых углеводородов, которые обязательно отделяют, прежде чем использовать газ.

Метан, содержащийся в природном газе, представляет немалую ценность для *химической промышленности.* При неполном сгорании его образуются водород, оксид углерода CO, ацетилен, а от них начинаются разнообразные цепи химических превращений, приводящих к образованию *альдегидов, спиртов*, ацетона, уксусной кислоты, аммиака... Природный газ, а не вода является главным источником промышленного получения *водорода*. И все же в основном метан идет на сжигание.

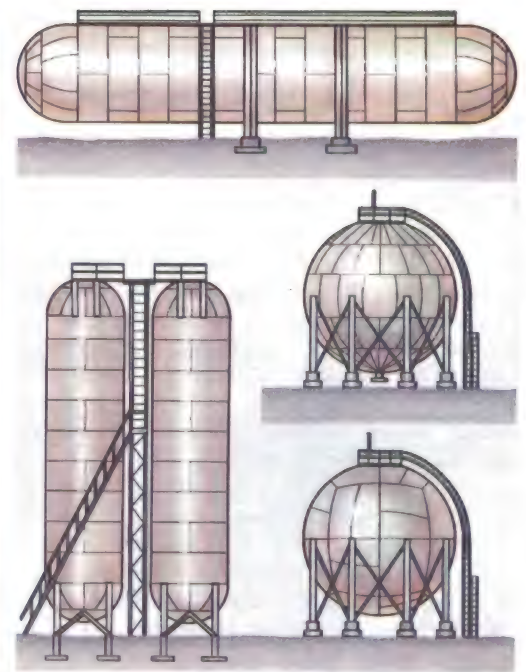
Синтетические возможности других углеводородов, содержащихся в природном газе, более богатые, чем метана. Эти углеводороды превращают прежде всего в этилен и пропилен — важнейшее сырье для производства *пластических масс*. Главная ветвь превращений бутана выглядит так: бутан — бутилен — бутадиен — изопрен — синтетические каучуки. К сожалению, бутановая фракция природного газа сравнительно невелика и составляет в среднем около 1%.

Очень важно и ценно, что природный газ можно транспортировать на значительные расстояния с относительно небольшими затратами — по газопроводам. Первый в СССР магистральный газопровод Саратов — Москва был введен в эксплуатацию в 1946 г.

Известный район добычи газа в нашей стране — Западно-Сибирская платформа. В числе газовых месторождений в этом районе — Уренгойское, Медвежье, Заполярное, Комсомольское и др.

Часть мировых запасов газа сосредоточена в виде так называемых газовых гидратов состава $M \cdot nH_2O$ (где M — молекула газа, а величина n колеблется от 5,75 до 17), или клатратов. Внешне они напоминают спрессованный снег. Их месторождения существуют в условиях вечной и многолетней мерзлоты и представляют собой потенциальный источник добычи газа методами, сходными с традиционными способами добычи твердых горючих ископае-





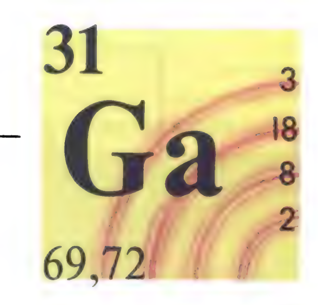
Первая газовая буровая в Уренгое Тюменской области.
Основные типы газгольдеров.

ных. Но пока газовые гидраты осложняют работу газодобытчиков Севера — забивают скважины и трубопроводы, уменьшают их пропускную способность. Для борьбы с ними в скважины закачивают некоторые химикаты или сжигают часть газа.

Хранят природный газ в подземных газохранилищах, нередко используя для этого прежние выработки и огромные естественные пещеры. В газгольдерах же (от английского «хольдер» — держатель) хранится лишь минимально необходимый запас газа. Газгольдеры предназначены главным образом для того, чтобы с их помощью регулировать суточные неравномерности потребления газа на производстве.

ГАЛЛИЙ

Галлий (лат. Gallium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 31, атомная масса 69,72.



Галлия — старинное название Франции. В ее честь и назван элемент, открытие которого зафиксировано с точностью до часа. «27 августа 1875 г., в пятницу, между тремя и четырьмя часами пополудни я обнаружил признаки вероятного существования нового простого тела в продуктах исследования цинковой обманки из рудника Пьерфитта в долине Аржеле (Пиренеи)» — так писал автор открытия — французский химик П. Лекок де Буабодран. Пятью годами ранее этот элемент — экаалюминий — предсказал *Д. И. Менделеев*. Не только предсказал, но и описал его важнейшие свойства. Так началась эпоха научного прогнозирования в химии. Открытие галлия стало первым триумфом *периодического закона* и *периодической системы химических элементов*. Свойства галлия поразительно точно совпали со свойствами экаалюминия. Ф. Энгельс назвал предсказание Менделеева на основе открытого им периодического закона научным подвигом.

Галлия на Земле не так уж мало — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$% от массы земной коры, но он очень рассеян и не образует скоплений собственных минералов. Поэтому впервые этот элемент удалось обнаружить с помощью *спектрального анализа*, что, кстати, тоже предсказал Менделеев.

Галлий — серебристо-белый металл, весьма легкоплавкий. Он переходит в жидкое состояние при температуре 29,8°С. Зато температура кипения его очень высока — 2230°С. Таким образом, галлий как жидкость существует в очень большом температурном интервале, поэтому его применяют в термометрах для измерения высоких температур.

В воде и на воздухе галлий устойчив, окисляется он при температуре 260°С. Этот металл непосредственно реагирует с *галогенами, серой, фосфором*, растворяется в *кислотах* и щелочах.

Галлий входит в состав важных полупроводниковых, а также легкоплавких *сплавов*, которые применяют в сигнальной технике, в ювелирном деле.

ГАЛОГЕНЫ

Галогены — общее название для пяти элементов, составляющих VIIа-подгруппу периодической системы,— *фтора, хлора, брома, иода* и *астата*. Термин «галоген» предложил в 1811 г. немецкий химик И. Швейгер для наименования элемента хлора, который, соединяясь со *щелочными металлами*, образует соли. «Галоген» происходит от двух греческих слов, означающих «соль» и «рождаю». Но предложение Швейгера не было принято, и позднее слово «галогены» стало групповым названием для хлора и его аналогов. В научной литературе употреблялся, а иногда и употребляется термин «галоиды» («солеподобные»), но он, очевидно, является менее удачным.

Все галогены — *неметаллы*. Однако у иода и искусственно полученного астата обнаружены слабые металлические свойства. Изучение галогенов сыграло важную роль в развитии теоретической и экспериментальной химии. Представление о естественных группах элементов имело большое значение для открытия *периодического закона*. Формирование современных представлений о составе и свойствах кислот, их силе и окислительной способности во многом стало возможным благодаря изучению кислородных и водородных соединений галогенов.

Немонотонность изменения некоторых свойств галогенов при переходе от фтора к иоду позволила русскому ученому Е. В. Бирону в 1915 г. установить существование явления вторичной периодичности (так, прочность кислородных соединений у хлора больше, чем у фтора; у брома она вновь ослабевает и нарастает у иода).

Галогенопроизводные *углеводородов* — важнейшие промежуточные продукты для получения многих органических веществ. Именно их использование способствовало прогрессу органической химии в XIX в. Метод хлорирования широко применяется для извлечения различных металлов из минералов и руд. Путем термического разложения иодидов получают металлы исключительно высокой степени чистоты.

В самостоятельную научную дисциплину оформилась в настоящее время химия фтора.

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Этот термин происходит от фамилии известного итальянского физика Л. Гальвани, одного из основателей учения об электричестве. В первой половине XIX в. гальванотехникой стали называть новую область технического приложения электричества: электролитическое осаждение металлов из растворов солей на поверхности изделий (см. *Электролитическая диссоциация*).

Интересно, что гальванотехника нашла широкое практическое применение еще до открытия английским ученым *М. Фарадеем* законов электролиза, управляющих этим процессом.

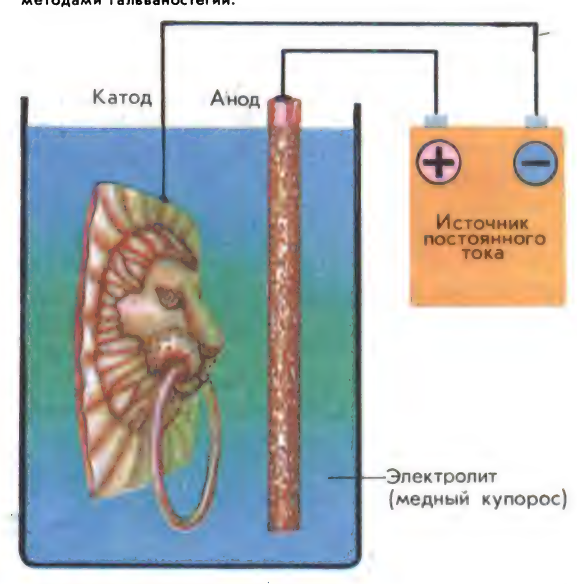
Развитие гальванотехники связано с именем русского ученого и инженера Б. С. Якоби, который в 1836—1838 гг. провел исследования восстановления катионов металлов из растворов электролитов.

Если в раствор электролита, содержащего ионы металла, опустить электроды (катод и анод) и пропустить через них постоянный электрический ток, то на катоде будут оседать электронейтральные атомы металла, образуя равномерную кристаллическую пленку, прочно сцепленную с поверхностью катода. Если в качестве катода использовать металлическую деталь или конструкцию, то они будут покрываться тонкой металлической пленкой. Состав электролита в каждом случае подбирается так, чтобы получить высокое качество покрытия.

Этот способ нанесения покрытий, называемый гальваностегией, применяют для защиты железных и стальных изделий от коррозии. Цинкование, хромирование, никелирование, лужение (оловом), меднение — это все названия отдельных видов гальваностегии в зависимости от природы металла, употребляемого для покрытий. Некоторые покрытия делают специально для того, чтобы улучшить внешний вид изделий (хромирование, золочение), повысить их твердость, улучшить отражательную способность и т. д.

В 1838 г. Б. С. Якоби применил гальванотехнику для получения тонких металлических копий с предметов сложной формы. Для этого он предложил покрывать предварительно копируемое изделие (матрицу) слоем вещества, препятствующего прочному сцеплению осаждаемого металла с матрицей (графит, оксиды металлов). Копия легко отделяется от матрицы, не повреждая ее, и матрицу можно использовать многократно. Способ этот был назван гальванопластикой и в наши дни нашел широчайшее применение в полиграфии и производстве грампластинок.

Декоративные покрытия наносят методами гальваностегии.



МЕДНЫЙ ЛИСТОК С УЗОРОМ



Давайте воспроизведем процесс гальванопластики, широко используемый в промышленности. Запаситесь куском воска или парафина и очень тщательно разгладьте его поверхность. На гладком участке процарапайте иглой (но не слишком глубоко) рисунок, узор или слово. Мягкой кисточкой нанесите на рисунок порошок какого-нибудь токопроводящего материала: проще всего растолочь в ступке грифель простого карандаша. По краям рисунка прижмите тонкие медные проволочки без изоляции — токоотводы и соедините их между собой. Подвесьте восковой слепок в банке или стакане.

Приготовьте раствор электролита для меднения (на 100 мл воды 20 г медного купороса и 2—3 мл серной кислоты) и вылейте в банку так, чтобы раствор полностью покрыл слепок. По обе стороны от слепка подвесьте на медных проволочках две медные пластинки, соедините проволочки и присоедините их к положительному полюсу источника тока, а токоотводы от графита — к отрицательному. Источником тока могут служить 2—3 параллельно соединенные батарейки от карманного фонарика. Включите в цепь реостат или подберите сопротивление так, чтобы ток был небольшим, 5—10 мА. И запаситесь терпением — процесс идет часов пять, а то и больше.

Разомкните цепь, выньте осторожно слепок и опустите его в горячую воду. Воск расплавится, а у вас в руках останется тонкий медный листок с узором.

ГАФНИЙ

Гафний (лат. Hafnium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 72, атомная масса — 178,49.



В честь столицы Дании Копенгагена (древнее название — Гафниа) назвали новый элемент авторы его открытия — голландский физик-спектроскопист Д. Костер и венгерский химик Д. Хевеши. В декабре 1922 г. они обнаружили присутствие гафния в цирконе — минерале *циркония*.

Это событие завершило спор о числе *лантаноидов* и подтвердило теорию строения электронных оболочек *атомов*, разработанную датским физиком Н. Бором. Раньше некоторые ученые думали, что именно элемент 72 окажется последним из лантаноидов. Н. Бор на основе своей теории считал иначе. Он полагал, что неизвестный элемент должен быть аналогом циркония.

Хотя гафния в земной коре достаточно много — $3{,}2 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, он не образует собственных минералов и поэтому относится к числу рассеянных элементов. В природе гафний всегда сопутствует цирконию. Разделение циркония и гафния и поныне трудная химическая проблема. Позднее открытие гафния как раз и объясняется тем, что его небольшие количества маскируются присутствием больших количеств циркония. Только применение рентгеноспектрального анализа позволило обнаружить этот элемент в циркониевых минералах (см. *Спектральный анализ*).

По химическим свойствам гафний очень близок к цирконию, так как их атомные радиусы почти одинаковы.

Серебристо-белый гафний внешне похож на сталь, он пластичен и тугоплавок ($t_{пл} = 2230°$ C, $t_{кип} = 4700$°C). При повышенных температурах взаимодействует с *галогенами, азотом, углеродом, кислородом, серой* и другими *неметаллами*. Гафний устойчив к *кислотам* и щелочам (см. *Основания*). На воздухе он покрывается тонкой и очень тугоплавкой (около 3000° C) пленкой HfO_2. Плотность гафния 13,09 г/см^3.

В наши дни гафний применяется в атомной технике, при изготовлении электронных ламп. Он входит также в состав специальных жаростойких сплавов.

ГЕЛИ

Агрегатное состояние чистого вещества можно определить просто: твердое, жидкое или газообразное. Немного сложнее разобраться с физическими состояниями: твердые вещества могут быть кристаллическими или стеклообразными. Когда же речь идет о смеси хотя бы двух веществ, определить их состояние намного труднее — тут приходится прежде всего учитывать размеры частиц. Если частицы не крупнее молекул — это раствор; если средний размер частиц больше 1 мкм — это просто смесь; если же размеры частиц от 10^{-7} до 10^{-4} см, то приходится рассматривать физические состояния каждого компонента, учитывать, какой из них образует непрерывную фазу, т. е. служит дисперсионной средой, а какой — прерывистую, т. е. дисперсную, фазу, и называть такие смеси дисперсными системами. Их типы приведены в таблице.

Гели — это дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой, в которых частицы твердой дисперсной фазы тоже связаны между собой молекулярными силами различной природы. Обычно их бывает три типа: к о а г е л и,

ОПЫТЫ С ЖЕЛАТИНОЙ



Пожалуй, самый удобный объект для изучения гелей — это коллоидный раствор желатины. В четверть стакана холодной воды опустите 10 г порошка желатины и дайте ему как следует набухнуть. Нагрейте воду примерно до 50° C на водяной бане и, размешивая, проследите, чтобы желатина полностью растворилась. Вылейте раствор тонким слоем на полиэтиленовую пленку и хорошо высушите на воздухе. Из получившегося тонкого листка для большего эффекта можно вырезать силуэт рыбки. Положите рыбку на фильтровальную бумагу и подышите на нее. Дыхание увлажнит желатиновый студень с одной стороны, он увеличится в объеме, и рыбка начнет изгибаться.

На желатиновом студне можно запечатлеть и сохранить ледяные узоры. Приготовьте раствор, как в предыдущем опыте, только желатины возьмите в 2—3 раза меньше. Еще теплый раствор вылейте на стеклянную пластинку и сразу же поставьте в морозильник холодильника. Вода будет кристаллизоваться в виде ледяного узора, как зимой на окнах. Дня через три дайте желатине медленно оттаять, и на ней останется четкий отпечаток ледяных кристаллов.

Типы дисперсных систем.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза: Газ	Дисперсная фаза: Жидкость	Дисперсная фаза: Твердое тело
Газ		Туман Аэрозоль	Дым Аэрозоль
Жидкость	Пена	Эмульсия Золь	Суспензия Золь
Твердое тело	Гель	Гель	Твердый золь

т. е. студенистые осадки, образующиеся при коагуляции *золей* (см. *Коллоидная химия*); аэрогели, получаемые высушиванием коагелей и обладающие некоторыми свойствами твердых тел (способностью сохранять форму, прочностью, упругостью); полимерные гели — продукты *полимеризации* или *поликонденсации*, макромолекулы которых связаны в трехмерную сетку.

Примеры гелей: желатина, хрящи, волосы, мышечная ткань.

ГЕМОГЛОБИН

Гемоглобин — пигмент крови человека и многих животных (практически всех позвоночных и некоторых беспозвоночных), сложное органическое соединение *железа*. Слово «гемоглобин» происходит от греческого «гема» — «кровь» и «глобус» — «шар». Назначение гемоглобина — доставка к клеткам тканей молекулярного кислорода.

Как известно, кислород растворим в воде и большинстве водных растворов, но весьма ограниченно. При 20° С и нормальном давлении в 1 л воды растворяется всего 6,59 см^3 O_2. В 1 л крови, а ее следует считать именно водным раствором, при тех же условиях растворимы почти 200 см^3 O_2. Эта колоссальная разница связана с присутствием гемоглобина в эритроцитах — красных кровяных тельцах.

Строение молекулы гемоглобина. Зеленым цветом изображен атом железа.



Транспортная функция гемоглобина объясняется его строением. Гемоглобин-хромопротеид, молекулу которого составляют *белок* — глобин и железосодержащая группа гем,— это комплекс с атомом железа (II) (см. рисунок). Кислород присоединяется к единственной свободной координационной связи (см. *Химическая связь*) этого атома, когда эритроциты проходят через капилляры легких. Гемоглобин при этом превращается в оксигемоглобин. В тканях же происходит обратная реакция — отщепление кислорода от молекул оксигемоглобина. Восстановленный гемоглобин здесь присоединяет углекислый газ, который потом в капиллярах легких будет обменен на кислород.

Превращениями гемоглобина в оксигемоглобин определяется разница в окраске артериальной и венозной крови. Последняя — более темная.

К сожалению, молекула гемоглобина способна присоединять не только кислород, но и, в частности, оксид углерода (II) CO; это является причиной отравления организма угарным газом.

ГЕОХИМИЯ

Геохимия — наука о химическом составе атмосферы, гидросферы, литосферы Земли, горных пород, руд, минералов, о распространенности и распределении, сочетании и миграции *химических элементов* и их



Если бы можно было получить все химические элементы в чистом виде, то собралась бы любопытная коллекция. Каждый элемент представлен в ней своим символом. Самые распространенные изображены заметно крупнее. Металлов подавляющее большинство. Радиоактивные элементы (на рисунке внизу) обозначены красным цветом. Биогенные элементы, «создающие жизнь», собрань· вместе: H, C, N, O, P, так же как и элементы, составляющие земную кору: O, Si, Al.

изотопов на Земле, наука, изучающая историю элементов нашей планеты. Ее основные положения разработаны в XX в. на базе современных представлений о строении и превращении атомов (см. *Атом*). Основоположниками современной геохимии считают советских ученых В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, а также норвежского исследователя В. М. Гольдшмидта.

Известно, что Вселенная на 99% состоит из *водорода* и *гелия*, на все остальные элементы при-

ходится только 1% массы вещества. Земная кора, напротив, содержит лишь 1% водорода и гелия, а более 98,9% ее массы составляют 8 элементов: *кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий* и *калий.*

Остальные элементы достаточно редки и часто рассеяны в горных породах и минералах. Иногда они концентрируются в ходе геохимических процессов и образуют собственные месторождения. Предсказание и поиски месторождений редких элементов — одна из задач прикладной геохимии.

Разработаны специальные методы поисков полезных ископаемых: геохимические — по сопровождающим их ореолам повышенного или пониженного содержания тех или иных элементов-спутников; биогеохимические — по изменению состава и строения растений вблизи рудного тела; атмогеохимические — по изменению состава воздуха в районе скрытого месторождения и т. п.

Распространенность и распределение химических элементов в разных зонах Земли различны. Они зависят от перемещения элементов в ходе эволюции планетного вещества под влиянием внутреннего тепла Земли, связанного с радиоактивным распадом (эндогенные процессы), и солнечной энергии, аккумулированной водой и живым веществом планеты (экзогенные процессы). Типичные эндогенные процессы — магнетизм, вулканизм, образование гидротермальных рудных жил. К экзогенным процессам относят, в частности, выветривание горных пород, образование осадков на дне морей и океанов.

Изучением закономерностей поведения всех химических элементов и их изотопов в природе, моделированием процессов их концентрации и рассеяния занимается теоретическая и экспериментальная геохимия. Геологическая и геохимическая роль живых организмов в природе исследуется биогеохимией.

В нашем столетии масштабы производственно-технической деятельности человечества (количество перерабатываемого и перемешиваемого в единицу времени вещества) стали соизмеримы с мощнейшими геологическими и геохимическими процессами. Поэтому большое значение приобретают сейчас исследования в области геохимии окружающей среды, на основе которых разрабатываются рациональные меры восстановления и охраны природы.

Под руководством академиков В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова в нашей стране созданы специализированные геохимические научно-исследовательские институты. В университетах Москвы, Ленинграда, Киева, Ростова-на-Дону и в Московском геологоразведочном институте организованы кафедры геохимии, которые готовят специалистов-геохимиков. Выходит ежемесячный журнал «Геохимия», освещающий различные аспекты этой науки.

ГЕРБИЦИДЫ

Гербициды (в переводе с латинского «убивающие траву») — химические вещества, применяемые для уничтожения сорняков путем опрыскивания (растворы), опыливания (сухие вещества) растений или путем внесения в почву.

Есть гербициды сплошного действия. На насыпях железных дорог и на взлетных полосах аэродромов не должно быть никакой растительности. Она может стать причиной аварии. Поэтому здесь применяют именно такие гербициды. В сельском же хозяйстве нужны гербициды избирательного действия, чтобы они уничтожали сорняки, но не мешали развиваться культурным растениям.

Причины избирательного действия могут быть самыми различными, связанными с особенностями обмена веществ у культурных растений и сорняков, с формой их листьев и стеблей, с концентрацией самого гербицида. Так, гербицидом диурон (производное мочевины) в концентрации 1,2—1,6 кг на 1 га обрабатывают посевы хлопчатника, чтобы предохранить их от однолетних сорняков.

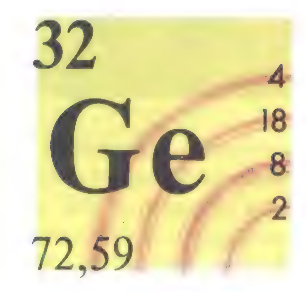
Современные гербициды — это, как правило, сложные органические соединения, в молекулы которых входят *хлор, фосфор, ртуть* и другие элементы. По химическим признакам гербициды делятся на несколько больших групп: производные мочевины, замещенные фенолы, галогензамещенные органические кислоты и др. Неорганические гербициды сейчас применяются ограниченно.

По характеру действия гербициды делятся на контактные, системные и корневые. Контактные гербициды поражают отдельные участки растений, системные — вызывают общее отравление растений, корневые — действуют на их корни.

Из тысячи с лишним известных химикам гербицидов в нашей стране разрешено использовать лишь около 100. Применяя эти вещества, нужно строго соблюдать установленные правила работы с ядохимикатами.

ГЕРМАНИЙ

Германий (лат. Germanium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 32, атомная масса 72,59.



Германий играет важнейшую роль в полупроводниковой технике.



Германий открыт в 1886 г. немецким ученым К. Винклером и назван германием в честь Германии. Сначала Винклер считал, что германий — аналог *сурьмы* и в периодической системе должен располагаться между сурьмой и *висмутом*. Но спустя некоторое время он пришел к другому выводу: германий есть не что иное, как «экасилиций», предсказанный в 1870 г. *Д. И. Менделеевым*.

Германий относится к элементам средней распространенности — около $7 \cdot 10^{-4}\%$ от массы земной коры, но он обычно рассеян по рудам и минералам других элементов.

Чистый германий — твердое вещество серо-белого цвета с металлическим блеском; температура плавления 938° С, температура кипения 2700° С, плотность 5,33 г/см^3. При комнатной температуре он устойчив к действию воздуха, воды, соляной и серной кислот. Лишь при нагревании взаимодействует с азотной и концентрированной серной кислотами. В соединениях германий обычно четырехвалентен. Будучи аналогом углерода и кремния, германий в некоторых соединениях образует цепи, содержащие несколько последовательно соединенных атомов элемента. Примером таких соединений являются гидриды германия — чрезвычайно реакционноспособные соединения. Для германия известны цепочечные насыщенные гидриды вплоть до Ge_8H_{18}. Известны и германийорганические соединения, первое из них — тетраэтилгерманий — получено еще Винклером.

В течение долгого времени германий не имел практического применения. «Звездный час» германия наступил в середине XX в., когда были установлены его уникальные полупроводниковые свойства. Стремительное развитие полупроводниковой техники существенно связано с использованием германия, его соединений и сплавов. Теперь германий извлекают главным образом из отходов переработки руд цветных металлов.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ И ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. Трудно представить существование абсолютно однородной системы, такой, чтобы состав и свойства любой, самой маленькой, ее части были бы одинаковы в любом месте. И тем не менее в химии очень часто говорят о гомогенных, т. е. однородных, системах. Чистые жидкости, газы и их смеси, растворы да и некоторые твердые вещества считаются гомогенными. Бетонный раствор, например, однороден с точки зрения строителя, но неоднороден для химика. Чистая вода гомогенна для химика, но неоднородна для физика-теоретика.

Где же рубеж? В химии разнородной, т. е. гетерогенной, называют такую систему, которая состоит из различных по физическим или химическим свойствам *фаз*, отделенных друг от друга поверхностями, на которых скачкообразно меняется одно или несколько свойств системы (состав, плотность, электропроводность и т. д.). Если таких поверхностей раздела нет — система считается однородной, гомогенной.

Простейшие примеры гетерогенных систем — вода с находящимся над ней паром, насыщенный раствор с осадком и т. д.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Если реакция происходит между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз. Например, растворение металла в кислоте протекает лишь на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества.

К самым сложным системам, пожалуй, следует отнести те, где подчас нельзя точно установить, гомогенные они или гетерогенные,— коллоидные растворы (см. *Коллоидная химия*), жидкие кристаллы, частично упорядоченные *полимеры*, полупроводники и т. д.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

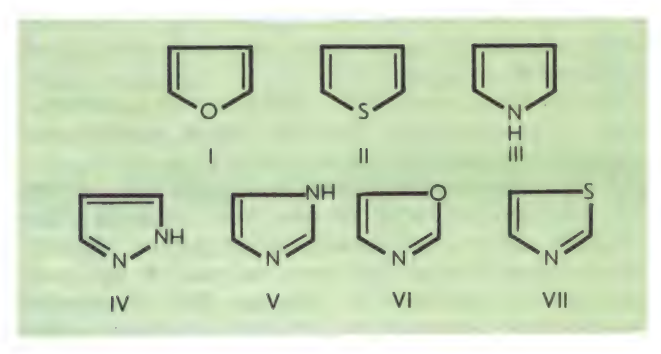
Гетероциклическими соединениями, или гетероциклами (от греческих слов «гетерос» — «разный» и «циклос» — «кольцо, круг»), называются органические вещества циклического строения, содержащие в кольцах атомы не только углерода, но и других элементов — азота, кислорода, серы, фосфора, кремния и т. д.

Эти соединения широко распространены в при-

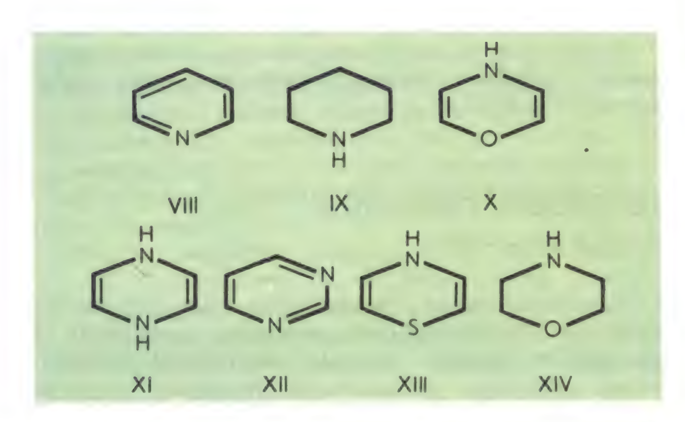
роде и играют важную роль в биологических процессах. К ним принадлежит примерно половина всех известных природных веществ, многие алкалоиды, витамины, антибиотики, некоторые незаменимые аминокислоты, растительные пигменты и т. д. Среди природных гетероциклических соединений — хлорофилл растений, пенициллин, витамины B_1, B_6, B_{12}, а также многие синтетические лекарственные вещества, широко применяемые в медицине.

Гетероциклические соединения могут различаться между собой числом атомов в цикле, природой и числом гетероатомов (т. е. всех атомов, кроме углеродных, входящих в состав кольца), числом циклов, типом связей в циклах, структурой и положением заместителей.

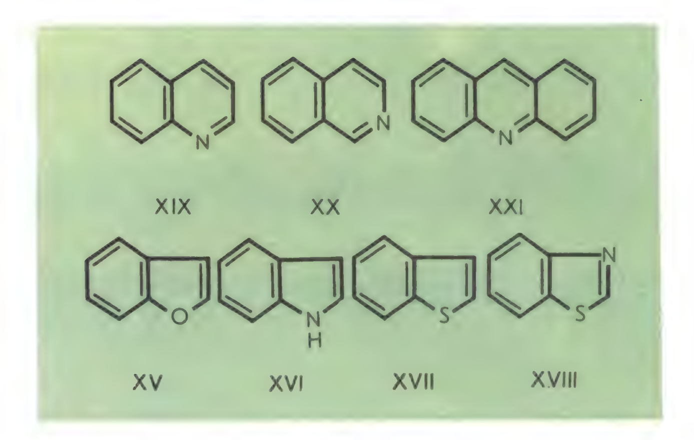
Наиболее распространены гетероциклические соединения с пятичленными и шестичленными циклами, отличающиеся сравнительно большей устойчивостью. К группе пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом относятся фуран (I), тиофен (II) и пиррол (III). Представители пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами — пиразол (IV), имидазол (V), оксазол (VI) и тиазол (VII).



Примерами шестичленных гетероциклов могут служить пиридин (VIII), пиперидин (IX), оксазин (X), пиразин (XI), пиримидин (XII), тиазин (XIII), морфолин (XIV).

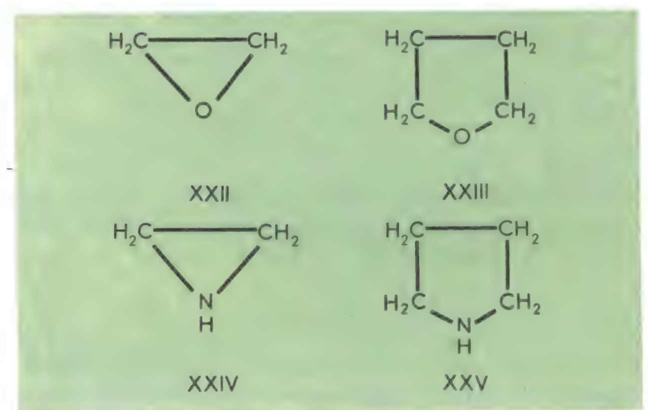


Большое значение имеют также гетероциклические соединения, в которых гетероцикл образует конденсированные (сочлененные) системы с бензольными ядрами. Это бензофуран (или кумарон) (XV), бензопиррол (или индол) (XVI), бензотиофен (или тионафтен) (XVII), бензотиазол (XVIII), хинолин (XIX), изохинолин (XX) и акридин (XXI).



По химическим свойствам все гетероциклические соединения можно условно разделить на три группы: 1) насыщенные; 2) ненасыщенные; 3) ароматические.

Насыщенные гетероциклы по своим свойствам близки к *насыщенным углеводородам*. Так, окись этилена (XXII) и тетрагидрофуран (XXIII) подобны простым *эфирам*, а этиленимин (XXIV) и пирролидин (XXV) — *алифатическим соединениям* — вторичным аминам.



Ненасыщенные гетероциклы с несопряженными двойными связями склонны к реакциям *присоединения*, и этим они похожи на непредельные углеводороды и производные непредельных соединений (см. *Ненасыщенные углеводороды*).

Такие гетероциклы, как фуран (I), тиофен (II), пиррол (III) и некоторые другие, своими свойствами, более или менее ярко выраженными, близки к *ароматическим соединениям*. Это объясняется сопряжением двойных связей между атомами углерода C═C с неподеленными электронными парами гетероатома.

Некоторые важные гетероциклические соедине-

ния могут быть получены из каменноугольной смолы, растительного сырья и других природных источников. Однако гораздо большее значение в современной химии приобрели разнообразные методы *химического синтеза*, которые обеспечивают получение множества как природных, так и не встречающихся в природе гетероциклов. В качестве исходных веществ при этом часто используются нециклические соединения с открытой цепью атомов, в которых содержатся заместители, допускающие замыкание цикла. Кроме того, известны процессы взаимных превращений некоторых гетероциклов.

ГИДРИДЫ

Гидриды — соединения атомов различных химических элементов с *водородом*; достаточно широкий класс веществ, отличающихся по физическим и химическим свойствам. В зависимости от характера связи водорода (см. *Химическая связь*) различают три типа гидридов: ионные, металлические и ковалентные.

Ионные (солеобразные) гидриды образуются в результате присоединения водорода к атомам *щелочных* и *щелочноземельных металлов*. Водород в них содержится в виде отрицательно заряженного иона H^-. Это белые кристаллические вещества, устойчивые в обычных условиях и лишь при нагревании разлагающиеся без плавления на металл и водород (кроме LiH, плавящегося при 688°С). Ионные гидриды энергично разлагаются водой с выделением водорода. LiH и NaH применяются в органическом синтезе (см. *Синтез химический*) как восстановители и конденсирующие агенты, CaH_2 — для высушивания и определения воды в органических растворителях, для производства титана, циркония и тантала методами порошковой металлургии. Раствором NaH в расплавленной щелочи снимают окалину с металлических изделий.

Металлические гидриды по характеру химической связи сходны с *металлами*. Большинство таких веществ (соединения водорода с медью, железом, хромом и др.) можно считать растворами водорода в металле. Элементы, образующие гидриды этого типа, поглощают водород, лучше всех — один из *платиновых металлов* — палладий. Металлические гидриды служат, в частности, катализаторами различных химических реакций.

Ковалентные гидриды образуются *неметаллами* III, IV и V групп периодической системы. Кроме простейших соединений этого типа (метана CH_4 и др.), являющихся газами, известны гидриды с большим числом атомов элемента, соединенных друг с другом в виде цепей, например силаны Si_nH_{2n+2}. Простейший гидрид бора BH_3 не существует; гидриды бора, или бороводороды, имеют сложное строение. Многие гидриды (B_2H_6, SiH_4, PH_5) легко воспламеняются на воздухе. B_2H_6 и SiH_4 разлагаются водой с выделением водорода. Гидриды элементов V группы водой не разлагаются. Известны многочисленные производные ковалентных гидридов, в которых часть атомов водорода замещена на атомы галогена (см. *Галогены*) или металла и т. д. Термическое разложение гидридов данного типа служит одним из методов получения *кремния, германия*.

ГИДРОКСИДЫ

Химические соединения, содержащие гидроксильные группы OH, называются гидроксидами. Образуются они при реакции *оксидов* с *водой*:

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

либо при действии *оснований* или *кислот* на *соли*:

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl$$
$$CH_3COOK + HCl = CH_3COOH + KCl$$

Гидроксиды, растворимые в воде, делятся на две большие группы. *Основаниями* называют гидроксиды, которые диссоциируют (распадаются) на гидроксильную группу и положительно заряженный катион. При диссоциации *кислот* гидроксильная группа расщепляется: кислород остается с центральным атомом и выделяется *протон* H^+. Некоторые гидроксиды могут диссоциировать как по одному, так и по другому механизму — их называют амфотерными (см. *Амфотерность*), например гидроксид алюминия:

$$H^+ + Al(OH)_2O^- \leftarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_2^+ + OH^-$$

Нерастворимые гидроксиды почти не выделяют собственных *ионов*, но могут связывать те, которые уже были в растворе:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$$

Если гидроксид связывает протоны, значит, это — основание, а если — гидроксильные группы, это — кислота.

И наконец, существуют нейтральные гидроксиды, т. е. такие, которые не влияют на водный раствор, даже если они сами полностью растворимы в воде (этиловый спирт и др.).

ГИДРОЛИЗ

Гидролиз в широком смысле слова — это реакции обменного разложения между различными веществами и водой. Такое определение охватывает как гидролиз неорганических веществ, так и органиче-

ских — сложных *эфиров, жиров, углеводов, белков*.

Наиболее подробно изучен гидролиз *солей*. Любую соль можно представить как продукт взаимодействия *кислоты* и *основания*. Например, ацетат натрия CH_3COONa образован слабой кислотой CH_3COOH и сильным основанием $NaOH$; хлорид аммония NH_4Cl — сильной кислотой HCl и слабым основанием NH_4OH; ацетат аммония CH_3COONH_4 — слабой кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH, а хлорид натрия $NaCl$ — сильной кислотой HCl и сильным основанием $NaOH$.

Соли, как ионные соединения, в водном растворе полностью диссоциируют на *ионы* (см. *Электролитическая диссоциация*). И те ионы, которые с водой образуют слабые *электролиты*, нарушают равновесие воды с H^+ и OH^--ионами, т. е. делают раствор щелочным или кислым. Поэтому очень часто гидролиз солей определяют как взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита. Но такое определение относится только к солям.

Различают четыре случая взаимодействия солей с водой.

1. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу, и раствор приобретает щелочную реакцию (p$H>7$, см. *Водородный показатель*). Примером может быть взаимодействие CH_3COONa с H_2O. Уравнение гидролиза можно записать так:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Здесь образовался слабый электролит CH_3COOH, в избытке — гидроксид-ионы OH^-.

2. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, также подвергаются гидролизу, и раствор приобретает кислую реакцию (p$H<7$). Примером будет NH_4Cl. Уравнение гидролиза:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

В этом случае образовался гидроксид аммония, обладающий свойствами слабого основания.

3. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, например CH_3COONH_4. Ионы этих солей одновременно связывают H^+ и OH^--ионы, смещая равновесие диссоциации воды:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

Реакция раствора зависит от степени (константы) диссоциации продуктов гидролиза (см. *Электролитическая диссоциация*); в данном примере реакция практически нейтральная, так как константы диссоциации почти равны: $K_{CH_3COOH}=1{,}75\cdot10^{-5}$ и $K_{NH_4OH}=1{,}76\cdot10^{-5}$.

4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются (*pH*7). Ионы таких солей, например $NaCl$, не могут образовывать с водой слабых электролитов, и концентрация H^+- и OH^--ионов в растворе остается такой же, как и у чистой воды.

Помимо солей гидролизу подвергаются некоторые *простые вещества, карбиды*, галогенангидриды (см. *Ангидриды*), минералы и другие неорганические вещества.

Гидролиз органических веществ обычно осуществляется в присутствии катализаторов — минеральных кислот, щелочей, *ферментов* (в организме). Например:

$$C_5H_{11}Cl + H_2O \xrightarrow{NaOH} C_5H_{11}OH + HCl$$

В больших масштабах осуществляется гидролиз древесины. Растущая быстрыми темпами гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) ряд ценных продуктов: этиловый спирт, белковые дрожжи, глюкозу, твердый оксид углерода (IV), фурфурол, скипидар, метиловый спирт и др.

В живых организмах протекает гидролиз полисахаридов, *белков* и других органических соединений. Гидролизом обусловлено существование буферных систем, поддерживающих постоянную кислотность среды.

ГОМОЛОГИЯ

Гомология (от греческого слова «гомологос» — «подобный») — явление, когда вещества имеют сходные строение и свойства, но отличаются между собой по составу молекул на одну или несколько групп CH_2. Вот пример гомологического ряда *насыщенных углеводородов*: CH_4 (метан), C_2H_6 (этан), C_3H_8 (пропан), C_4H_{10} (бутан), C_5H_{12} (пентан), C_6H_{14} (гексан) и т. д. Общая формула такого ряда C_nH_{2n+2}.

В гомологических рядах особенно ярко проявляется всеобщий закон природы — закон перехода количества в качество. Изменение состава молекулы на один атом углерода и два атома водорода приводит к образованию нового вещества, которое хотя и имеет много общего с соседними членами ряда, но вместе с тем качественно от них отличается. О качественном различии гомологов свидетельствуют их физические свойства. Низшие члены ряда насыщенных углеводородов (от CH_4 до C_4H_{10}) являются газами, средние члены ряда (от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$) при температуре до 20° С — жидкости, остальные — твердые вещества.

Для соединений каждого гомологического ряда (особенно для средних членов) характерно закономерное изменение физических свойств. Так, теплоты сгорания соседних членов гомологического ряда различаются приблизительно на 628—670 кДж, а температуры кипения — на 20—25°. Это позволяет довольно точно предсказывать некоторые свойства

вновь синтезируемых соединений. Если, скажем, нужно получить органическое вещество с температурой кипения около 200° С, то, очевидно, в его молекуле должно быть около 11 атомов углерода. Но такой подход к предсказанию свойств верен лишь для первых 10—12 членов гомологических рядов. У их высших членов разница в свойствах уменьшается.

Химические свойства членов гомологического ряда практически одинаковы: они определяются характерной для данного ряда функциональной группой (OH, COOH, NH_2 и др.) и сравнительно мало зависят от величины углеводородного радикала.

ГОРЕНИЕ

Быстро протекающий процесс окисления вещества, сопровождающийся большим выделением тепла и ярким свечением. Химический процесс горения очень сложен и включает множество последовательно и параллельно протекающих реакций. В основе лежат реакции окисления, но горение не обязательно связано с действием кислорода. Водород, например, горит в струе хлора. Порох и твердое ракетное топливо сгорают и в безвоздушном пространстве, так как окислитель уже «заключен» в их составе. Для горения нужны лишь горючее и окислитель в самом широком смысле этого слова. На практике окислителями могут быть *галогены*, озон, *перекисные соединения*, нитросоединения, перхлораты и другие богатые кислородом соединения, а горючими — практически любые органические вещества, многие металлы, водород...

Лучше всего изучены процессы горения *углеводородов*, и это не удивительно: углеводороды — основное топливо (уголь, нефть, торф, сланцы, природный газ). Конечные продукты сгорания — вода, углекислый газ, азот, диоксид серы.

Процессы горения интересовали людей издавна. Великим открытием было изобретение воздушного дутья, позволившего значительно поднять температуру пламени и выплавлять железо (II тыс. до н. э.).

Практически важными величинами при исследовании горения являются теплотворная способность топлива (количество теплоты, выделяемое при полном сгорании единицы массы или объема топлива), максимальная температура горения, количество кислорода (воздуха), теоретически необходимого для полного сгорания.

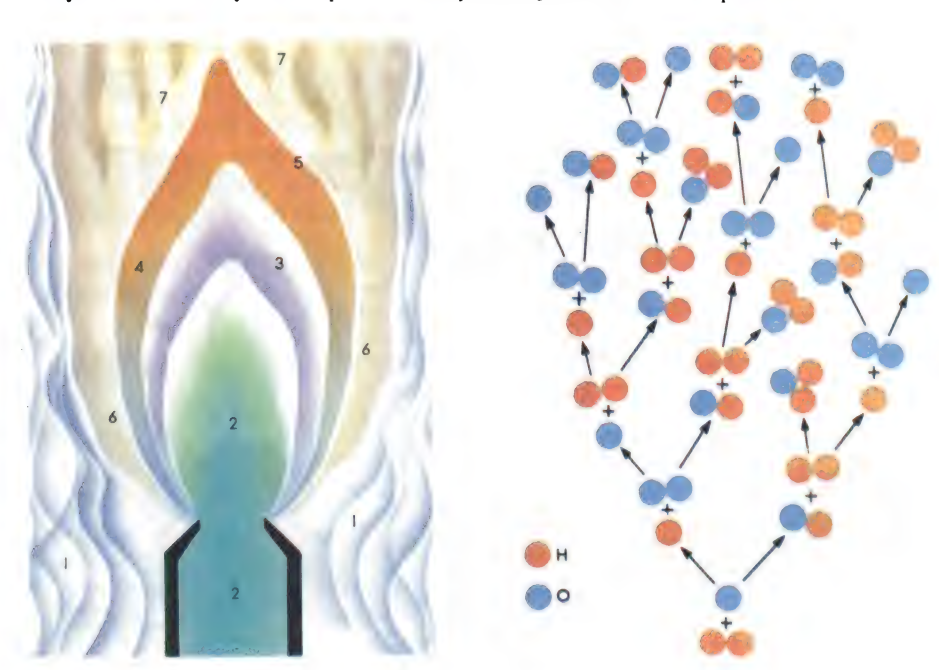
Максимальную температуру горения рассчитывают по уравнению:

$$T = T_0 + Q/C,$$

где T_0 — начальная температура горючей смеси, Q — теплотворная способность топлива, C — средняя теплоемкость продуктов сгорания в интервале температур T_0—T.

Чрезвычайно быстрое (порядка 10^{-8}—10^{-7} с) сгорание вещества, сопровождающееся большим выделением энергии, называется взрывом. Столь быстрый разогрев продуктов сгорания до сотен тысяч градусов приводит к их интенсивному испарению и газообразованию, что влечет за собой резкий скачок давления и образование вокруг места взрыва ударной волны, распространяющейся во все стороны.

Взрывоопасны многие смеси горючих газов и паров органических веществ, а также порошков (пыли) с воздухом в определенных пределах концентраций. Достаточно случайной искры, чтобы такие смеси взорвались.



Пламя газовой горелки: *1* — воздух; *2* — газ; *3* — зона смешивания продуктов горения с газом; *4* — зона горения; *5* — фронт горения, линия максимальных температур; *6* — зона смешивания продуктов горения с воздухом; *7* — восходящий поток продуктов горения. • При горении идет разветвляющаяся цепная реакция.

Важное значение в процессах горения имеет *диффузия* реагентов в зону реакции. От скорости подвода реагентов в зону горения и, следовательно, от диффузии зависит и скорость горения. Распространение пламени (фронта горения) по горючей смеси может происходить по-разному. Специалисты различают нормальное распространение, когда фронт горения движется с постоянной скоростью, зависящей от плотности топлива, и детонацию, когда смесь поджигается ударной волной.

Расчет оптимальных режимов горения исключительно важен при конструировании автомобильных и других двигателей внутреннего сгорания, где от режима горения не меньше, чем от состава горючей смеси, зависят и расход топлива, и мощность двигателя, и длительность его возможной эксплуатации.

Теория горения используется также и при расчете реактивных двигателей.

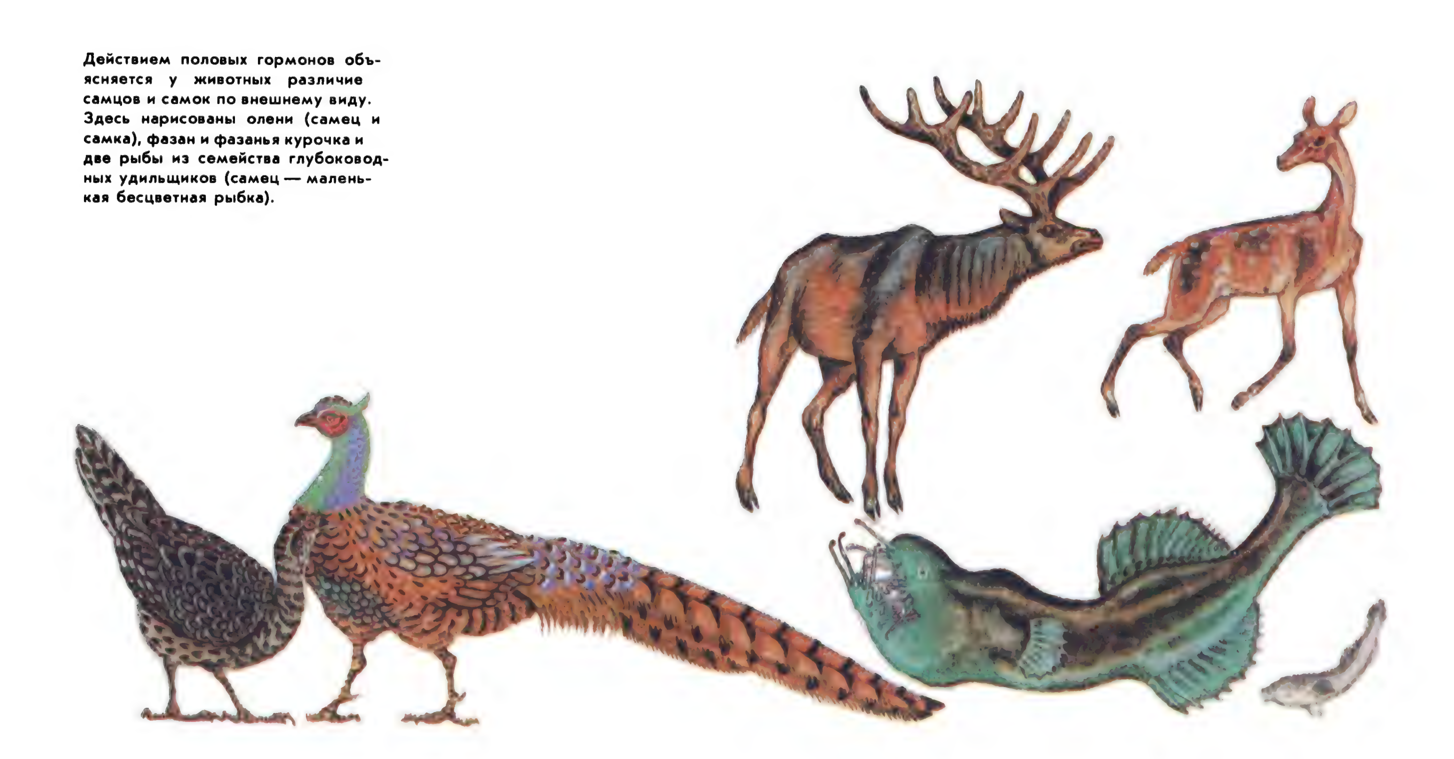
ГОРМОНЫ

Гормонами (от греческого слова «гормао» — «побуждаю») называются биологически активные вещества, регулирующие работу органов животных и человека. Гормоны вырабатываются железами внутренней секреции, поступают в кровь и с нею разносятся по всему организму. Влияние гормонов на работу отдельных органов объясняется тем, что они способны изменять течение различных биохимических процессов в клетках определенного типа, взаимодействуя с соответствующими рецепторами. Подобно *ферментам*, гормоны проявляют высокую биологическую активность в очень небольших концентрациях.

По химическому строению гормоны делятся на белково-пептидные и стероидные (см. *Белки, Пептиды*). К первому типу относятся такие гормоны, как инсулин, вазопрессин, окситоцин, гормон роста, адренокортикотропный гормон (АКТГ) и другие; ко второму типу принадлежат половые гормоны и некоторые гормоны, вырабатываемые надпочечниками.

Многие гормоны удалось выделить в кристаллической форме, установить их структуру и получить синтетическим путем (см. *Синтез химический*). Это открыло еще более широкие возможности для практического применения гормонов в различных областях медицины и сельского хозяйства.

Однако было бы неверно думать, что уже все гормоны известны и механизм их действия полностью расшифрован. В действительности ежегодно появляются сведения о выделении новых гормонов и об открытии новых свойств у ранее известных гормонов. В этой быстро развивающейся области *биохимии* имеется еще много нерешенных проблем, ожидающих своих исследователей.



Действием половых гормонов объясняется у животных различие самцов и самок по внешнему виду. Здесь нарисованы олени (самец и самка), фазан и фазанья курочка и две рыбы из семейства глубоководных удильщиков (самец — маленькая бесцветная рыбка).

Д, Ж, З

ДИФФУЗИЯ

Молекулы, *ионы*, коллоидные частицы в жидких средах хаотически движутся под действием тепла (см. *Коллоидная химия*). Если в одном каком-либо месте в газовой или жидкой среде создать повышенную концентрацию частиц вещества, то они в результате теплового движения будут стремиться распространиться по всему объему, что приведет к выравниванию концентрации.

Процесс распространения частиц вещества в определенной среде за счет теплового движения, приводящий к выравниванию их концентрации, называется диффузией.

Этот физический процесс чрезвычайно распространен в природе, он происходит не только в газах и жидкостях, но и в твердых телах. Скорость диффузии вещества возрастает с повышением температуры, уменьшением плотности и вязкости среды, увеличением перепада концентраций в направлении диффузии. Так, в жидкости скорость диффузии в тысячи раз ниже, чем в газе, а в твердых телах она на несколько порядков меньше, чем в жидкости.

Громадное число химических реакций протекает только при столкновении реагирующих частиц. А для того чтобы столкнуться, реагирующие частицы должны сблизиться, продиффундировать друг к другу. Вот почему диффузия частиц — обязательная предварительная стадия подавляющего большинства химических реакций.

В газовых и жидких средах на процесс молекулярной диффузии накладывается движение среды как целого, называемое конвекцией.

Так, при перемешивании жидкой смеси реакция ускоряется, поскольку в этом случае помимо диффузии используется конвекция.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Казалось бы, все просто: душистые вещества — это органические соединения с характерным приятным запахом, применяемые при производстве различных парфюмерных и косметических изделий, мыла, синтетических моющих средств, некоторых пищевых продуктов. А что такое запах? К сожалению, на этот вопрос пока не может однозначно ответить ни один физик или химик. За последнее столетие появилось около 30 теорий запаха — волновые, корпускулярные, адсорбционные, электрофизиологические и т. д. И ни одна из них не стала общепринятой. Но все они сходятся в двух важнейших положениях: запах вещества связан с химическим строением его молекул и именно молекулы переносят запах от вещества к органам обоняния. Согласны авторы этих теорий и в том, что, по-видимому, существует небольшое число первичных запахов, а все остальные — их сочетания. Так, в 1950-х гг. американец Дж. Эймур предложил стереохимическую теорию, по которой первичных запахов семь: эфирный, камфарный, мускусный, цветочный, мятный, острый и гнилостный. А по волновой теории канадского ученого Р. Райта их 25—30. Запах чая, например, содержит 194 компонента. Человеческое обоняние способно различать запахи при концентрации вещества 0,001%.

Химики знают, что запах розы присущ фенилэтиловому спирту $C_6H_5CH_2CH_2OH$, запах герани — дифениловому простому эфиру $C_6H_5OC_6H_5$ и т. д. Соединения с разветвленной цепью атомов углерода в молекуле обладают более сильным и часто более приятным запахом, чем соединения, молекулы которых линейны. Но единой теории запахов по-прежнему нет.

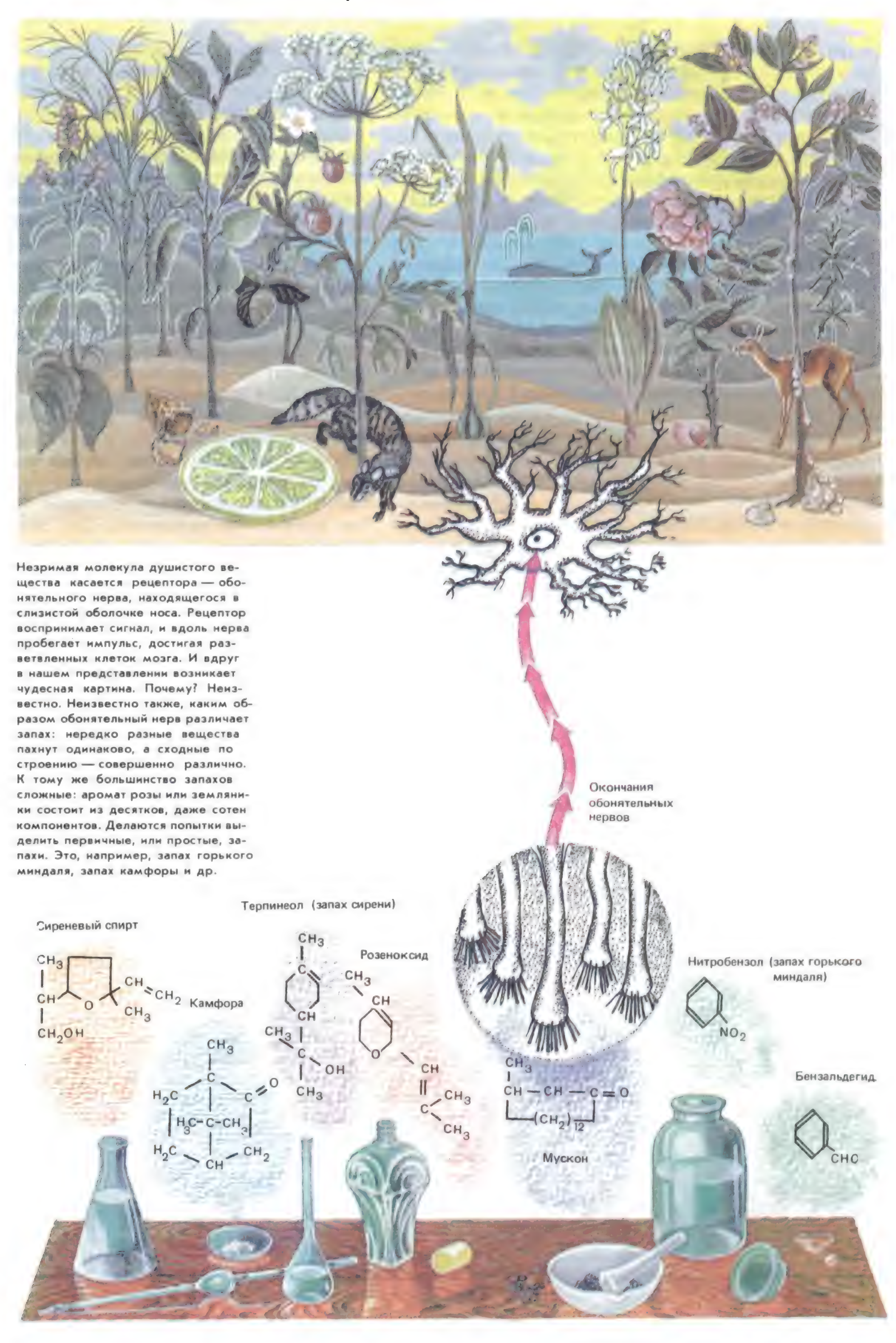
Ученым удалось выделить из природных веществ, а затем синтезировать многие душистые вещества. Ежегодно химическая промышленность СССР изготовляет тысячи тонн душистых веществ свыше 150 наименований для нужд пищевой и парфюмерной промышленности.

КАК УВИДЕТЬ ДИФФУЗИЮ



К широкой стеклянной трубке длиной примерно полметра подберите две пробки, вставьте в каждую с внутренней стороны по стеклянному стерженьку и закрепите на них по кусочку ваты. Один кусочек смочите несколькими каплями концентрированной соляной кислоты, другой — концентрированным раствором аммиака. Вставьте пробки в трубку с обоих концов. Через несколько минут ближе к пробке с кислотой появится белое кольцо — это продукт реакции, хлорид аммония. Но отчего пришлось так долго ждать его появления? Потому что мы не перемешивали вещества, а дали им возможность двигаться самостоятельно благодаря диффузии. Молекулы аммиака меньше, они продвигаются быстрее, и поэтому кольцо появилось не посредине трубки, а ближе к краю с кислотой.

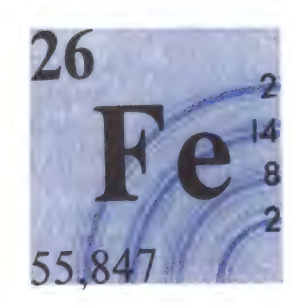
В жидкости диффузия идет еще медленнее. Накапайте пипеткой три лужицы на стеклянную пластинку: в середине — из воды, по бокам от нее — из растворов соды и серной кислоты. Очень осторожно, избегая перемешивания, стеклянной палочкой соедините растворы. Через довольно длительный промежуток времени начнет выделяться диоксид углерода. Когда появится газ, его пузырьки расположатся вдоль границы, разделяющей области диффузии соды и кислоты.



Незримая молекула душистого вещества касается рецептора — обонятельного нерва, находящегося в слизистой оболочке носа. Рецептор воспринимает сигнал, и вдоль нерва пробегает импульс, достигая разветвленных клеток мозга. И вдруг в нашем представлении возникает чудесная картина. Почему? Неизвестно. Неизвестно также, каким образом обонятельный нерв различает запах: нередко разные вещества пахнут одинаково, а сходные по строению — совершенно различно. К тому же большинство запахов сложные: аромат розы или земляники состоит из десятков, даже сотен компонентов. Делаются попытки выделить первичные, или простые, запахи. Это, например, запах горького миндаля, запах камфоры и др.

ЖЕЛЕЗО

Железо (лат. Ferrum) — химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 26, атомная масса 55,847.



Железо можно назвать главным металлом нашего времени. Этот химический элемент очень хорошо изучен. Тем не менее никто никогда не узнает, когда и кем открыто железо: слишком давно это было. Использовать железные изделия человек начал еще в начале I тысячелетия до н. э. На смену бронзовому веку пришел железный. Металлургия железа на территории Европы и Азии начала развиваться еще в IX—VII вв. до н. э.

Первое железо, попавшее в руки человека, было, вероятно, неземного происхождения. Ежегодно на нашу Землю падает больше тысячи метеоритов, часть их — железные, состоящие в основном из никелистого железа. У «небесного» железа есть одна важная технологическая особенность: в нагретом виде этот металл не поддается ковке, ковать можно лишь холодное метеоритное железо.

Железо обнаружено также и на Луне, причем в лунном грунте оно присутствует в самородном, неокисленном состоянии, что, очевидно, объясняется отсутствием атмосферы.

На Земле железо тоже иногда встречается в самородном состоянии.

В древности железо ценилось очень высоко. В «Географии» древнегреческого ученого Страбона, написанной в самом начале нашей эры, сказано, что у африканских народов железо стоило в 10 раз дороже золота... Может быть, это справедливо, если считать главным критерием дороговизны не химическую стойкость и редкость, а значение для техники, для развития цивилизации. Главные причины того, что именно железо стало важнейшим металлом для техники и производства, заключаются в распространенности соединений этого элемента и сравнительной простоте восстановления металла из них (см. *Металлургия*).

Основная масса железа находится в месторождениях, которые можно разрабатывать промышленным способом.

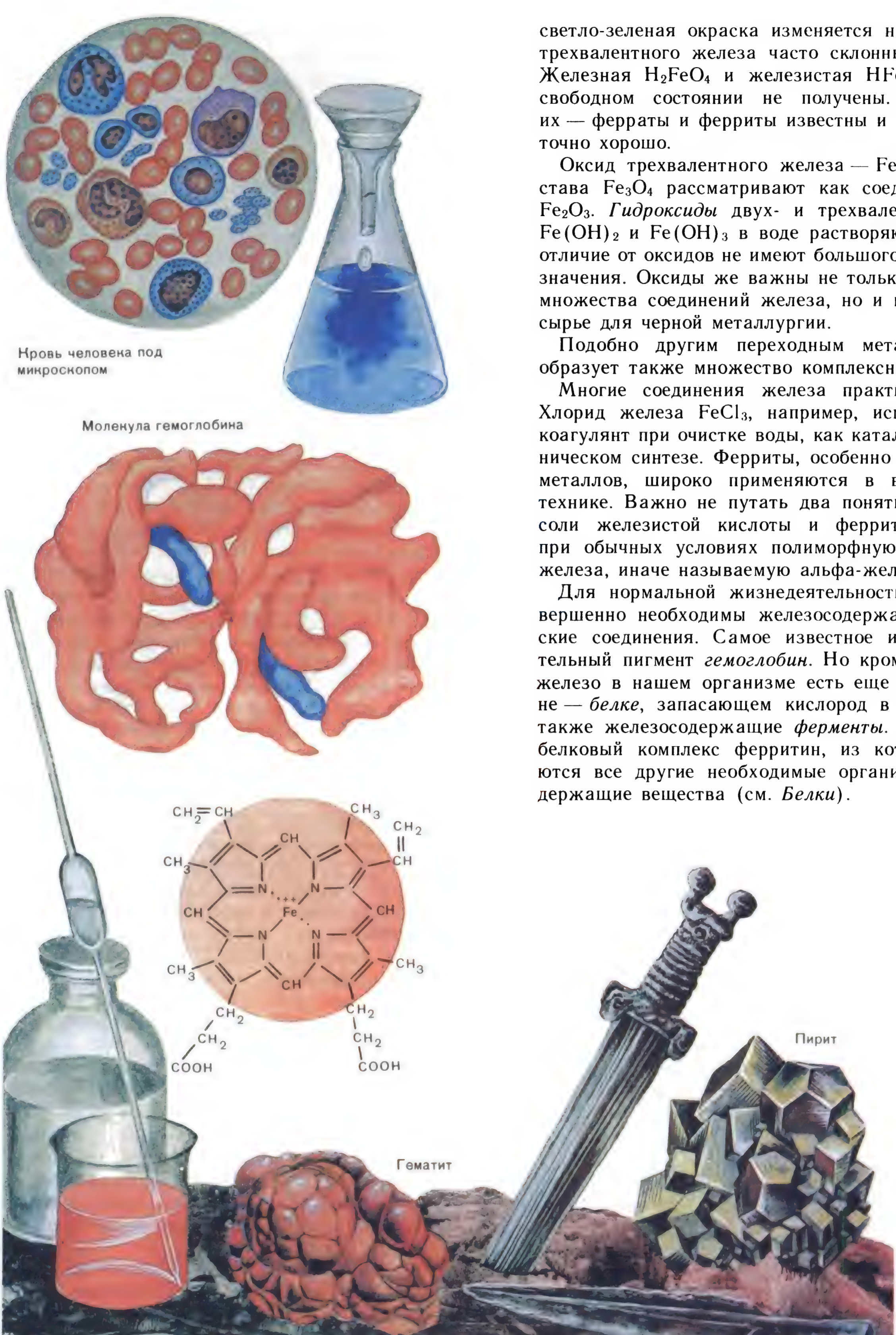
По запасам в земной коре железо занимает четвертое место среди всех элементов, после *кислорода, кремния* и *алюминия*. Намного больше железа в ядре планеты, которое, согласно предположениям ученых, состоит из *никеля* и железа. Но это железо недоступно и вряд ли станет доступным в обозримом будущем. Поэтому важнейшим источником железа остаются залегающие на поверхности Земли или на небольших глубинах такие минералы, как магнетит Fe_3O_4, пирит FeS, гематит Fe_2O_3, сидерит $FeCO_3$. Они составляют основу главных железных руд — магнитного, бурого, красного и шпатового железняка. Больше всего железа — 72,4% — в магнетите. Крупнейшие в СССР железорудные месторождения — Курская магнитная аномалия, Криворожское железорудное месторождение, на Урале (горы Магнитная, Высокая, Благодать), в Казахстане — Соколовское и Сарбайское месторождения.

Железо — блестящий серебристо-белый металл (плотность 7,87 г/см^3; $t_{пл}=1539°$ C; $t_{кип}=3200°$ C); его легко обрабатывать: резать, ковать, прокатывать, штамповать. Ему можно придать большую прочность и твердость методами термического и механического воздействия (закалка, прокатка).

Рассказывая о свойствах железа, нужно прежде всего оговорить, о каком железе идет речь — о технически чистом железе или о железе высшей чистоты. Разница в их свойствах — и физических, и химических — достаточно велика. Технически чистое железо называется низкоуглеродистой электротехнической сталью. В этом названии отражены и назначение материала, и характер главных примесей: углерода — 0,02—0,04%, а кислорода, серы, азота и фосфора еще меньше. Железо высшей чистоты содержит менее 0,001% примесей. Оба материала обладают хорошими магнитными свойствами, оба хорошо свариваются. Однако если технически чистое железо — металл средней химической активности, то высокочистое — почти инертно. Очень мала и растворимость в нем газов, особенно кислорода. Механические свойства высокочистого железа невысокие, прочность — намного меньше, чем у любой *стали* или *чугуна*. В качестве конструкционного материала железо высшей чистоты непригодно. Однако, если в высокочистое железо ввести в определенном порядке легирующие добавки, оно сможет выдержать нагрузку до 600 кг/см^2 вместо обычных 17—21.

Железо в соединениях может проявлять разные степени окисления: +2, +3, +6, редко +1, +4 и даже 0 (в карбониле $Fe(CO)_5$. Из соединений двухвалентного железа наиболее известны FeO — оксид железа (II), а также его сульфид и галогениды. Ионы Fe^{2+} образуются при растворении железа в разбавленных кислотах. А вот в концентрированных сильных кислотах — азотной и серной — железо не растворяется: оно, как говорят специалисты, пассивируется благодаря образованию на поверхности металла тонкой и плотной оксидной пленки. Практически не растворяется железо и в щелочах (кроме горячих концентрированных растворов).

Соли трехвалентного железа Fe (III) обычно получаются при окислении солей двухвалентного железа. При этом, если реакция происходит в растворе, цвет раствора меняется: характерная для Fe^{2+}



светло-зеленая окраска изменяется на бурую. Соли трехвалентного железа часто склонны к *гидролизу*. Железная H_2FeO_4 и железистая $HFeO_2$ кислоты в свободном состоянии не получены. Однако соли их — ферраты и ферриты известны и изучены достаточно хорошо.

Оксид трехвалентного железа — Fe_2O_3. Оксид состава Fe_3O_4 рассматривают как соединение FeO и Fe_2O_3. *Гидроксиды* двух- и трехвалентного железа $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ в воде растворяются плохо и в отличие от оксидов не имеют большого практического значения. Оксиды же важны не только как источник множества соединений железа, но и как важнейшее сырье для черной металлургии.

Подобно другим переходным металлам, железо образует также множество комплексных соединений.

Многие соединения железа практически важны. Хлорид железа $FeCl_3$, например, используется как коагулянт при очистке воды, как катализатор в органическом синтезе. Ферриты, особенно двухвалентных металлов, широко применяются в вычислительной технике. Важно не путать два понятия: ферриты — соли железистой кислоты и феррит — устойчивую при обычных условиях полиморфную модификацию железа, иначе называемую альфа-железом.

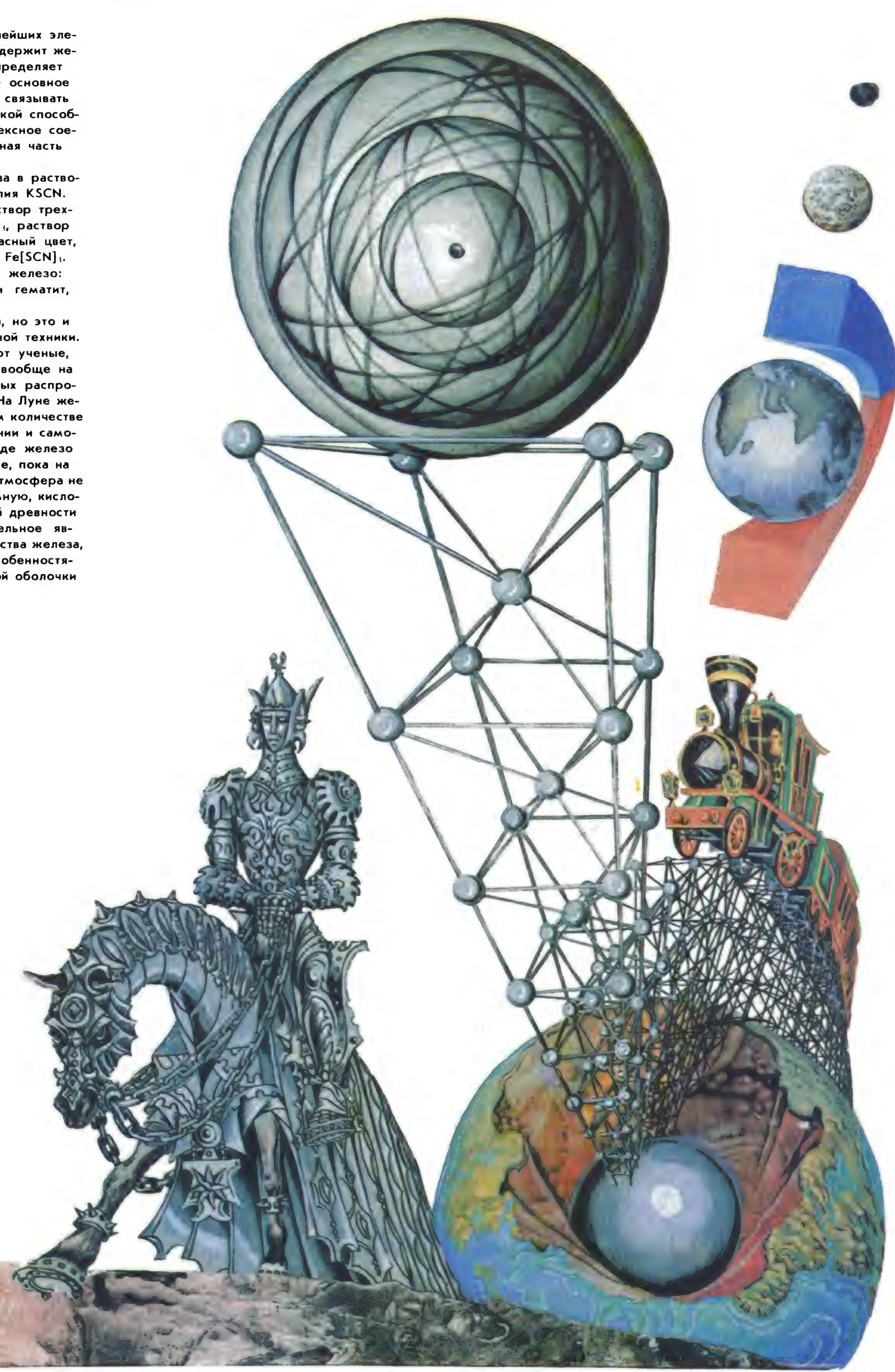
Для нормальной жизнедеятельности человеку совершенно необходимы железосодержащие органические соединения. Самое известное из них — дыхательный пигмент *гемоглобин*. Но кроме гемоглобина железо в нашем организме есть еще и в миоглобине — *белке*, запасающем кислород в мышцах. Есть также железосодержащие *ферменты*. Есть, наконец, белковый комплекс ферритин, из которого образуются все другие необходимые организму железосодержащие вещества (см. *Белки*).

Железо — один из важнейших элементов жизни. Кровь содержит железо, и именно оно определяет цвет крови, а также ее основное свойство — способность связывать и отдавать кислород. Такой способностью обладает комплексное соединение — гем — составная часть молекулы гемоглобина.

Для обнаружения железа в растворах служит роданид калия KSCN. Если его добавить в раствор трехвалентного железа $FeCl_3$, раствор окрасится в кроваво-красный цвет, образуется соединение $Fe[SCN]_3$.

Минералы, содержащие железо: красный железняк, или гематит, Fe_2O_3, пирит FeS_2.

Железо — металл войны, но это и важнейший металл мирной техники. Из железа, как полагают ученые, состоит ядро Земли, и вообще на Земле это один из самых распространенных элементов. На Луне железо найдено в большом количестве в двухвалентном состоянии и самородное. В таком же виде железо существовало и на Земле, пока на ней восстановительная атмосфера не сменилась на окислительную, кислородную. Еще в глубокой древности было открыто замечательное явление — магнитные свойства железа, которые объясняются особенностями строения электронной оболочки атома железа.



ЖИРЫ

Природные животные жиры и растительные жиры (масла) представляют собой смеси сложных *эфиров*, образованных высшими жирными кислотами и трехатомным спиртом — глицерином. К высшим жирным кислотам относятся предельные и непредельные *карбоновые кислоты* с открытой цепью атомов *углерода*, содержащие 16, 18 и более атомов углерода. Важнейшие из них — предельные кислоты пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, а также непредельная олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$.

Приведем схему образования эфира глицерина и стеариновой кислоты:

$$
\begin{array}{l}
CH_2OH \quad HO{-}CO{-}C_{17}H_{35} \\
| \\
CHOH + HO{-}CO{-}C_{17}H_{35} \rightarrow \\
| \\
CH_2OH \quad HO{-}CO{-}C_{17}H_{35}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{l}
CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{35} \\
| \\
CH{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{35} + 3H_2O \\
| \\
CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{35}
\end{array}
$$

В состав твердых жиров входят главным образом эфиры предельных (пальмитиновой и стеариновой) кислот, а в состав жидких растительных масел — эфиры непредельной (олеиновой) кислоты.

При действии *водорода* (в присутствии *никеля* в качестве катализатора) жидкие жиры превращаются в твердые вследствие присоединения водорода по месту двойной связи между атомами углерода в радикалах непредельной кислоты. Отверждение жиров, или гидрирование, используют, в частности, для получения из растительных масел маргарина.

Реакция образования сложных *эфиров* при взаимодействии *кислот* и *спиртов* называется *этерификацией*. Обратная ей реакция — *гидролиз*. Гидролиз жиров, сам по себе медленный, катализируется сильными кислотами и *ферментами* (в живых организмах). Щелочи также способствуют гидролизу жиров.

При гидролизе жиров в нейтральной или кислой среде получаются глицерин и высшие карбоновые кислоты, при гидролизе в щелочной среде вместо кислот получаются их соли — мылá.

В состав некоторых масел, например льняного, входят эфиры глицерина и «высоконепредельных» жирных кислот, в молекулах которых имеется по две и по три двойные связи. Такие масла легко окисляются на воздухе, и, если их нанести на какую-нибудь поверхность, они образуют твердые и прочные пленки. Чтобы ускорить процесс их высыхания, масла предварительно варят с добавкой сиккативов — солей металлов (кобальта, марганца или свинца), играющих роль катализаторов в процессе пленкообразования. Таким образом получают олифу, применяемую для изготовления масляных красок.

Особенно велико значение жиров как важнейшей составной части пищевого рациона человека и животных наряду с *белками* и *углеводами*.

В белках и углеводах процентное содержание водорода намного ниже, а кислорода — выше, чем в жирах. А ведь именно окисление водорода дает самый большой тепловой эффект. Поэтому жиры — самая калорийная пища. Основные энергетические запасы живой организм хранит в форме жиров.

При работе средней интенсивности суточный рацион человека должен содержать не менее 60—70 г жира.

ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

В 1864—1867 гг. норвежские химики К. Гульдберг и П. Вааге установили химический закон действия масс (закон действующих масс).

Закон действия масс можно сформулировать так: скорость взаимодействия двух химических реагентов прямо пропорциональна их концентрациям в реакционной системе, а достижимое состояние *химического равновесия* зависит от скоростей прямой и обратной реакций (см. *Обратимые реакции*). Значит, в простом процессе $A+B=C+D$ прямая реакция, согласно этому закону, будет идти со скоростью $v_1=K_1\cdot[A]\cdot[B]$, а обратная — со скоростью $v_2=K_2\cdot[C]\cdot[D]$. Равновесие в системе установится тогда, когда $v_1=v_2$, и величину константы равновесия K_p можно в наиболее общем виде выразить отношением:

$$K_p = \frac{[C]\cdot[D]}{[A]\cdot[B]}.$$

В этой формуле K_p — константа равновесия, $K_p=K_1/K_2$, а K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций. Константами их называют условно: постоянное значение они сохраняют только для данной реакции и при постоянных условиях ее проведения. Они не зависят от концентрации реагентов, но изменяются с изменением температуры. Химические свойства реагентов, температура, наличие катализатора и т. д. могут сильно влиять на величины K_1, K_2 и K_p, а значит, на скорость химической реакции и положение равновесия в системе. Например, при химическом синтезе аммиака по уравнению:

$$N_2 + 3H_2 \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} 2NH_3$$

при комнатной температуре $K_1 > K_2$, а при 450° С — наоборот.

Уравнение закона действия масс позволяет сделать

несколько полезных выводов. Во-первых, для ускорения прямого процесса не обязательно увеличивать концентрации исходных веществ А и В; вполне достаточно взять большой избыток одного из них — того, которое дешевле и проще получить. Во-вторых, чтобы уменьшить скорость обратной реакции, можно воспользоваться удалением одного из продуктов, например, испаряя его, удаляя осадок и т. д. В-третьих, поскольку константы скоростей K_1 и K_2 зависят от температуры, есть возможность регулировать скорости реакций с помощью нагрева, охлаждения и т. д. И наконец, самое существенное: таким же образом можно повлиять на положение химического равновесия, т. е. на выход целевого продукта.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВ И ЭНЕРГИИ

Настоящая наука отличается от произвольных наблюдений и случайных опытов тем, что научный результат всегда воспроизводим. Если ученый сообщил, в каких условиях воздействие на системы вызывает определенный результат, можно получить тот же результат, поставив другой опыт при тех же условиях.

Для химических экспериментов особое значение имеет соблюдение определенного температурного режима, чистоты исходных веществ, концентраций и порядка проведения реакции. При этом обычно предполагается, что объект исcследования находится в той же инерционной системе (т. е. движется в пространстве с той же постоянной скоростью).

При проведении опытов химики используют основной закон природы — закон сохранения массы веществ: сумма масс исходных соединений равна сумме масс продуктов химической реакции. Первая общая формулировка этого закона была дана *М. В. Ломоносовым* в 1748—1760 гг.: «Все перемены, в натуре встречающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения». В 70-х гг. того же века французский химик *А. Лавуазье* на основе многочисленных экспериментов доказал закон сохранения массы. А в 1840 г. основатель *термохимии* профессор Петербургского горного института *Г. И. Гесс* сформулировал закон сохранения энергии для химических реакций: «Тепловой эффект любой химической реакции зависит лишь от начального и конечного состояния системы и не зависит от промежуточных состояний и путей перехода».

Но можно ли применять эти законы, если реакция идет не в инерционных условиях? Например, как учесть соотношение масс и энергий космической ракеты, летящей в иную галактику, и газов, вылетающих из сопел ее двигателей (или фотонов, мезонов и т. д.)? В этом случае придется пользоваться более общим выражением закона сохранения массы веществ и энергии по уравнению А. Эйнштейна:

$$E = mc^2 \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},$$

где E — энергия тела, m — его масса, v — скорость движения, c — скорость света в вакууме, равная 300 000 км/с.

В земных условиях (особенно при проведении химических реакций при нормальных температуре и давлении) изменение массы настолько ничтожно, что мы его просто-напросто не можем обнаружить. Поэтому в лабораторной и производственной практике на каждом шагу пользуются законом сохранения массы веществ в его классической форме.

ЗАМЕЩЕНИЕ

Замещение — реакция, приводящая к замене отдельных атомов или групп атомов (функциональных групп) в молекулах на другие. Это условное ее название, и часто его употребляют наряду с иными назва-

«ХИМИЧЕСКИЕ ЧАСЫ»



Приготовьте два раствора: первый — 3,9 г иодата калия на 1 л воды; второй — 1 г сульфата натрия, 0,94 г серной кислоты и несколько миллилитров крахмального клейстера — тоже на 1 л воды. Оба раствора бесцветны. Возьмите 100 мл второго раствора и быстро, при помешивании, влейте его в равное количество первого раствора. Взгляните на секундную стрелку часов: через 6—8 с (точное время зависит от температуры) жидкость мгновенно окрасится в темно-синий, почти черный цвет.

Измените опыт: возьмите 100 мл второго раствора, а 50 мл первого разбавьте водой вдвое. Снова слейте растворы. Время, прошедшее до начала реакции, тоже увеличится вдвое. Если же взять те же 100 мл второго раствора и 25 мл первого смешать с 75 мл воды, то время до начала реакции по сравнению с первым опытом возрастет на этот раз вчетверо.

Такие «химические часы» наглядно демонстрируют справедливость закона действия масс. Подбирая концентрации реагирующих веществ, вы можете регулировать время, которое проходит до того момента, когда реакционная смесь темнеет. Того же эффекта можно достичь, выливая растворы в ледяную, холодную и теплую воду (но не в горячую — в ней окраска не появится, так как соединение иода с крахмалом неустойчиво).

ниями процессов. Например, замещение *металлов* в *солях* другими металлами согласно *ряду напряжений* элементов называют также *окислительно-восстановительной реакцией:*

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0 \downarrow$$

или

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu \downarrow$$

Замещение — это и вытеснение сильными *кислотами* слабых из их *солей*:

$$HCl + NaOOCCH_3 \rightarrow NaCl + CH_3COOH$$

В *органической химии* выделение реакции замещения более обосновано, поскольку многие соединения рассматриваются как производные *углеводородов*, в молекулах которых атом водорода может заместиться на другой атом или функциональную группу. При этом не изменяется структура углеводородного остатка:

$$C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$$

Реакции замещения лежат в основе получения многих важных продуктов органического синтеза, в частности нитросоединений (см. *Синтез химический*).

ЗОЛИ

Всякая система, в которой одно вещество является раздробленным и распределенным в виде более или менее мелких частиц в другом веществе, называется дисперсной системой (от латинского слова, означающего «рассеивать»). Дисперсные системы состоят из сплошной непрерывной фазы (см. *Фазы*) — дисперсионной среды и находящихся в этой среде раздробленных частиц — дисперсной фазы.

Суспензии и *эмульсии* принадлежат к грубодисперсным системам, так как частицы их дисперсной фазы сравнительно велики. В *растворах*, наоборот, распределенное вещество раздроблено до *молекул* или *ионов*.

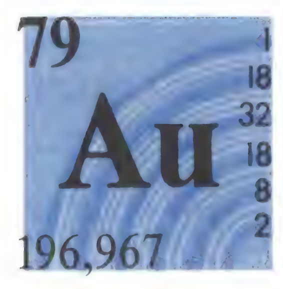
Промежуточное положение занимают дисперсные системы, в которых размеры распределенных частиц хотя и больше, чем в обыкновенных растворах, но еще достаточно малы и могут быть обнаружены только при помощи электронного микроскопа. К таким системам относятся коллоидные растворы, или золи, а также аэрозоли (см. *Коллоидная химия, Аэрозоли*); в них дисперсионная среда — газ или жидкость, а дисперсная фаза — жидкость или твердое тело. Диспергированные (раздробленные) частицы в аэрозолях и золях обычно имеют размеры от 10^{-7} до 10^{-4} см.

В таблице к статье *Гели* (см. с. 70) некоторые дисперсии твердых веществ в твердой среде рассмотрены как золи, но это относится только к стеклообразному состоянию, оно же — переохлажденная жидкость.

Диспергированные частицы золей не проходят через мембраны (перепонки). Собственно говоря, живые организмы существуют благодаря тому, что большинство жидкостей в организме — это золи, а все сосуды, кожа, стенки легких и желудка — биологические мембраны.

ЗОЛОТО

Золото (лат. Aurum) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 79, атомная масса 196,967.



Золото — элемент редкий, его содержание в земной коре составляет всего $4{,}3 \cdot 10^{-7}\%$. В природе золото встречается почти всегда в чистом виде: в самородках или в виде мелких зерен и чешуек, вкрапленных в твердые породы или рассредоточенных в золотоносных песках. В наши дни основным источником золота служат руды, в которых на тонну пустой породы приходятся считанные граммы драгоценного металла. Важнейшим промышленным способом из-

Золотые изделия из кургана Куль-Оба близ Керчи. V в. до н. э. Государственный Эрмитаж. Ленинград.





Золото используют для изготовления ювелирных изделий.

влечения золота из руд стало цианирование: измельченную породу обрабатывают раствором цианида натрия, и золото переходит в раствор в виде комплексного соединения.

Золото добывают и попутно — при переработке полиметаллических и медных руд. Есть оно и в морской воде — в крайне малых концентрациях.

Чистое золото — мягкий желтый металл, плотность 19,32 г/см^3, $t_{пл} = 1064°$ C, $t_{кип} = 2947°$ C.

В представлении алхимиков золото считалось «царем металлов» (см. *Алхимия*). Причиной тому, очевидно, его эффектный внешний вид, неизменный блеск и устойчивость к действию подавляющего большинства реагентов. Золото даже при нагревании не реагирует с кислородом, водородом, углеродом, азотом, щелочами и большинством кислот. Растворяется золото лишь в хлорной воде, смеси соляной и азотной кислот (царской водке), в растворах цианидов *щелочных металлов*, продуваемых воздухом, а также в *ртути*. Трихлорид золота $AuCl_3$ можно получить в результате прямой реакции порошка золота с *хлором* при 150° C:

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$$

Большинство соединений золота, в том числе и трихлорид, химически непрочны и легко восстанавливаются до металла. Интересна с этой точки зрения реакция трихлорида «благородного» золота и дихлорида «неблагородного» *олова* — хлорид восстанавливается хлоридом:

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4$$

Золото — металл ювелиров и банковских кладовых, но этот металл интересен также для инженеров и химиков.

В ювелирных и технических изделиях применяют не чистое золото, а его *сплавы*, чаще всего с *медью* и *серебром*. Чистое золото — металл слишком мягкий, ноготь оставляет на нем след, износостойкость его невысока. Проба, стоящая на золотых изделиях отечественного производства, означает содержание золота в сплаве из расчета на тысячу его весовых частей.

Проба 583, например, означает сплав, в котором 58,3% золота.

Красивый внешний вид и химическая стойкость золота стали главными причинами золочения других металлов и неметаллических материалов. В наши дни применяют в основном гальваническое (электрохимическое) золочение различных изделий.



ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Изомеризация — превращение одного химического соединения в соединение другого строения без изменения молекулярной массы и химического состава. Оно происходит в результате перегруппировки *атомов*, составляющих *молекулу*. Исторически одним из первых принципиально важных примеров изомеризации было превращение неорганического вещества цианата аммония в органическое соединение мочевину, открытое в 1828 г. немецким химиком *Ф. Вёлером*.

$NH_4OCN \rightarrow H_2N—CO—NH_2$

В наше время изомеризация широко используется в промышленности. Так, *насыщенные углеводороды* нормального строения при действии хлорида алюминия $AlCl_3$ превращаются в *углеводороды* изостроения (например, бутан — в изобутан):

$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH—CH_3$

Эти превращения происходят при переработке нефтепродуктов (см. *Нефтехимия*) и приводят, в частности, к получению бензинов с высоким *октановым числом*.

Изомеризация является важнейшей стадией производства капрона (см. *Волокна химические*) и т. д.

ИЗОМЕРИЯ

Теория химического строения, созданная в 60-х гг. прошлого века выдающимся русским химиком *А. М. Бутлеровым*, дала научное объяснение явлению изомерии. Оно заключается в существовании химических соединений, имеющих один и тот же качественный и количественный состав, одинаковую молекулярную массу, но отличающихся друг от друга строением, а следовательно, и свойствами. Такие соединения называются изомерами.

Например, состав C_2H_6O и соответственно молекулярную массу 46.07 имеют два различных изомерных органических вещества: этиловый спирт — жидкость, кипящая при 78° С, смешивающаяся с водой в любых соотношениях, и диметиловый эфир (см. *Эфиры*) — газ, почти нерастворимый в воде и существенно отличающийся от этилового спирта по химическим свойствам.

Изомеры были известны и до Бутлерова. Еще в 1822 г. немецкий ученый *Ф. Вёлер* показал, что серебряные соли гремучей кислоты AgONC и изоциановой кислоты AgNCO имеют одинаковую молекулярную массу, один и тот же состав, но совершенно разные свойства.

В 1823 г. Ф. Вёлер и его соотечественник *Ю. Либих* открыли явление изомерии (термины «изомерия» и «изомер» предложил в 1831 г. шведский ученый *Й. Берцелиус*).

А. М. Бутлеров не ограничился объяснением известных случаев изомерии. Он предсказал, в частности, что могут существовать два изомерных бутана C_4H_{10}, три изомерных пентана C_5H_{12}, четыре изомерных бутиловых спирта C_4H_9OH и т. д.

Согласно теории Бутлерова, свойства веществ зависят не только от их состава, но и от химического строения, т. е. от порядка соединения *атомов* в молекулах и их взаимного влияния. Этим и объясняются случаи изомерии органических соединений.

Как уже говорилось, есть три изомерных пентана — один с неразветвленной цепью (нормального строения) и два с разветвленной (изостроения):

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

Пентан

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ $\quad$ $CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$

Изопентаны

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле число возможных изомеров сильно возрастает. Углеводород эйкозан $C_{20}H_{42}$, например, имеет 366 319 изомеров.

В *органической химии* существует структурная изомерия, которую делят на скелетную изомерию и изомерию положения. В первом случае изомеры отличаются друг от друга последовательностью атомов углерода; изопентаны — пример скелетной изомерии. При изомерии положения химические соединения одного и того же состава отличаются друг от друга положением в углеродной цепи кратных связей, неуглеродных заместителей и функциональных групп, например:

$CH_3—CH_2—CH_2Br$ $\quad$ $CH_3—CHBr—CH_3$

Изомеры бромистого пропила

Кроме структурной изомерии возможна пространственная (см. *Стереохимия*).

Явление изомерии, в частности, обусловливает огромное многообразие органических веществ. Сейчас их насчитывается около 7 млн.

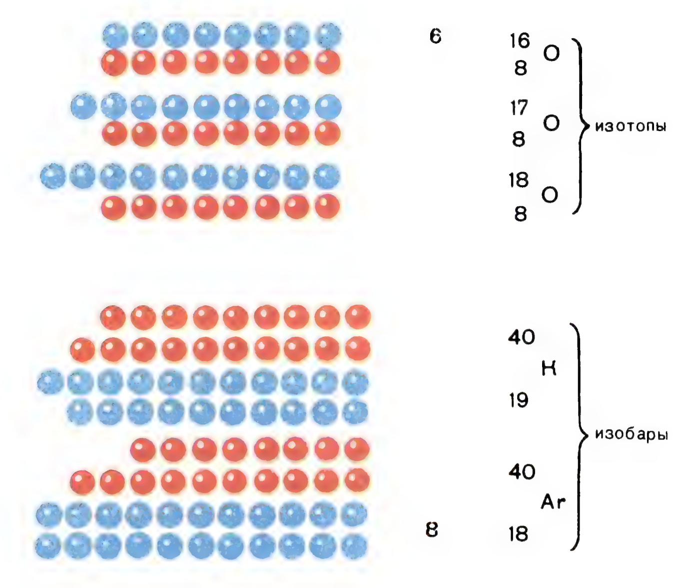
ИЗОМОРФИЗМ

«Одинаковое число атомов, соединенных одинаковым образом, порождает одинаковую кристаллическую форму. Одинаковая кристаллическая форма не зависит от химической природы атомов». Так сформулировал немецкий химик Э. Мичерлих открытое им в 1819 г. явление, которое позднее было названо изоморфизмом. Он обнаружил образование равноформенных и смешанных кристаллов соединениями KH_2PO_4, KH_2AsO_4 и $NH_4H_2PO_4$. В 1821 г. Мичерлих стал именовать такие вещества изоморфными (в переводе с греческого — «равноформенные»).

Дальнейшие исследования многих ученых показали: не всегда изоморфные вещества образуют смешанные кристаллы (например, NaCl и PbS), а смешанные кристаллы являются изоморфными ($Cu_{кубич}$ и γ-Mn). Сейчас под изоморфизмом понимают не столько равноформенность кристаллов, сколько вхождение «посторонних» *ионов* в чужую кристаллическую решетку вместо «основных» ее компонентов.

Изучение изоморфизма сыграло важную роль в установлении атомных масс элементов и в открытии *периодического закона химических элементов*, в понимании минералообразования и распределения элементов в земной коре, в создании материалов для полупроводниковой и электронной промышленности, в изучении свойств твердых растворов (в частности, изоморфизм — основа легирования *сплавов*).

Изотопы кислорода. Изобары калия и аргона (изобары — атомы различных элементов с одинаковым массовым числом).



ИЗОТОПЫ

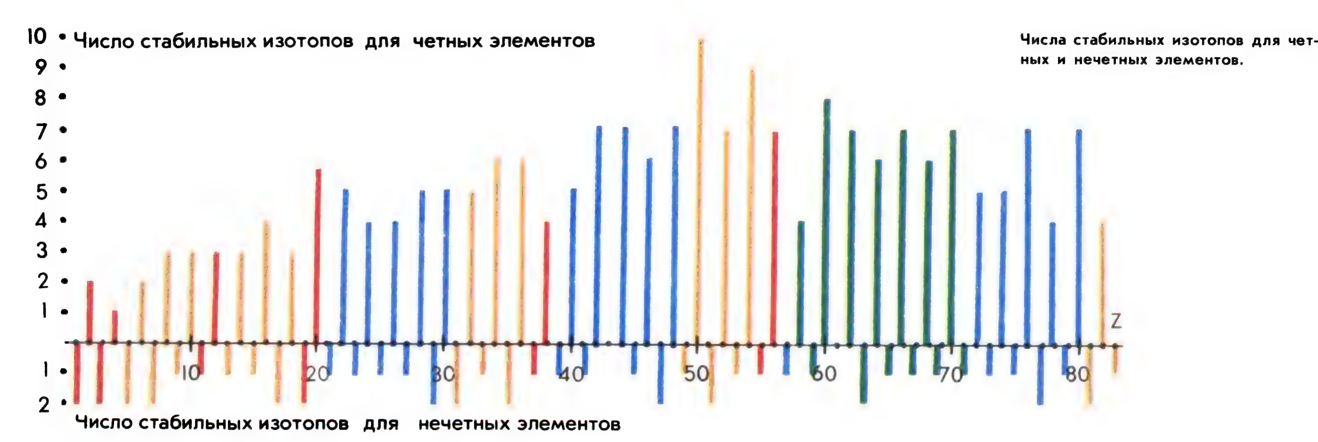
Изучая явление *радиоактивности*, ученые в первое десятилетие XX в. открыли большое количество радиоактивных веществ — около 40. Их было значительно больше, чем свободных мест в *периодической системе элементов* в промежутке между *висмутом* и *ураном*. Природа этих веществ вызывала споры. Одни исследователи считали их самостоятельными химическими элементами, но в таком случае оказывался неразрешимым вопрос об их размещении в таблице Менделеева. Другие вообще отказывали им в праве называться элементами в классическом понимании. В 1902 г. английский физик Д. Мартин назвал такие вещеста радиоэлементами. По мере их изучения выяснилось, что некоторые радиоэлементы имеют совершенно одинаковые химические свойства, но различаются по величинам атомных масс. Это обстоятельство противоречило основным положениям периодического закона. Разрешил противоречие английский ученый Ф. Содди. В 1913 г. он назвал химически сходные радиоэлементы изотопами (от греческих слов, означающих «одинаковый» и «место»), т. е. занимающими одно и то же место в периодической системе. Радиоэлементы оказались изотопами естественных радиоактивных элементов. Все они объединяются в три радиоактивных семейства, родоначальниками которых являются изотопы *тория* и *урана* (см. рис. на с. 203).

Вскоре выяснилось, что и у остальных стабильных химических элементов тоже есть изотопы. Основная заслуга в их открытии принадлежит английскому физику Ф. Астону. Он обнаружил стабильные изотопы у многих элементов.

С современной точки зрения изотопы — это разновидности атомов химического элемента: у них разная атомная масса, но одинаковый заряд ядра.

Их ядра, таким образом, содержат одинаковое число *протонов*, но различное число *нейтронов*. Например, природные изотопы кислорода с $Z=8$ содержат в ядрах соответственно 8, 9 и 10 нейтронов. Сумма чисел протонов и нейтронов в ядре изотопа называется массовым числом A. Следовательно, массовые числа указанных изотопов кислорода 16, 17 и 18. Ныне принято такое обозначение изотопов: слева внизу от символа элемента дается величина Z, слева вверху — величина A. Например: $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$.

После открытия явления искусственной радиоактивности с помощью ядерных реакций было получено около 1800 искусственных радиоактивных изотопов для элементов с Z от 1 до 110. У подавляющего большинства искусственных радиоизотопов очень малые периоды полураспада, измеряемые секундами и долями секунд; лишь немногие имеют сравнительно большую продолжительность жизни (например, ^{10}Be — $2{,}7\cdot10^6$ лет, ^{26}Al — $8\cdot10^5$ лет и т. д.).



Числа стабильных изотопов для четных и нечетных элементов.

Стабильные элементы представлены в природе примерно 280 изотопами. Однако некоторые из них оказались в слабой степени радиоактивными, с огромными периодами полураспада (например, ^{40}K, ^{87}Rb, ^{138}La, ^{147}Sm, ^{176}Lu, ^{187}Re). Продолжительность жизни этих изотопов столь велика, что позволяет рассматривать их как стабильные.

В мире стабильных изотопов еще немало проблем. Так, неясно, почему их количество у разных элементов столь сильно различается. Около 25% стабильных элементов (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pt, Tb, Ho, Tu, Ta, Au) представлены в природе лишь одним видом атомов. Это так называемые элементы-одиночки. Интересно, что все они (кроме Be) имеют нечетные значения Z. И вообще для нечетных элементов число стабильных изотопов не превышает двух. Напротив, некоторые элементы с четными Z состоят из большого числа изотопов (например, Xe имеет 9, Sn — 10 стабильных изотопов).

Совокупность стабильных изотопов у данного элемента называют плеядой. Содержание их в плеяде нередко сильно колеблется. Интересно отметить, что больше всего содержание изотопов с величинами массовых чисел, кратными четырем (^{12}C, ^{16}O, ^{20}Ca и т. д.), хотя есть и исключения из этого правила.

Открытие стабильных изотопов позволило разгадать многолетнюю загадку атомных масс — их отклонение от целых чисел, объясняющееся различным процентным содержанием стабильных изотопов элементов в плеяде.

В ядерной физике известно понятие «изобары». Изобарами называют изотопы различных элементов (т. е. с разными значениями Z), имеющие одинаковые массовые числа. Изучение изобаров способствовало установлению многих важных закономерностей поведения и свойств атомных ядер. Одну из таких закономерностей выражает правило, сформулированное советским химиком С. А. Щукаревым и немецким физиком И. Маттаухом. Оно гласит: если два изобара различаются по значениям Z на 1, то один из них обязательно будет радиоактивным. Классический пример пары изобаров — $^{40}_{18}Ar$ — $^{40}_{19}K$. В ней изотоп калия радиоактивен. Правило Щукарева — Маттауха позволило объяснить, почему отсутствуют стабильные изотопы у элементов технеция ($Z=43$) и прометия ($Z=61$). Поскольку они имеют нечетные значения Z, то нельзя было для них ожидать более двух стабильных изотопов. Но оказалось, что изобары технеция и прометия, соответственно изотопы молибдена ($Z=42$) и рутения ($Z=44$), неодима ($Z=60$) и самария ($Z=62$), представлены в природе стабильными разновидностями атомов в большом диапазоне массовых чисел. Тем самым физические закономерности накладывают запрет на существование стабильных изотопов технеция и прометия. Вот почему эти элементы фактически не существуют в природе и их пришлось синтезировать искусственно.

Ученые уже давно пытаются разработать периодическую систему изотопов. Конечно, в ее основе лежат другие принципы, нежели в основе периодической системы элементов. Но эти попытки пока не привели к удовлетворительным результатам. Правда, физики доказали, что последовательность заполнения протонных и нейтронных оболочек в атомных ядрах в принципе подобна построению электронных оболочек и подоболочек в атомах (см. *Атом*).

Электронные оболочки у изотопов данного элемента построены совершенно одинаково. Поэтому практически тождественны их химические и физические свойства. Только изотопы водорода (протий и дейтерий) и их соединения обнаруживают заметные различия в свойствах. Например, тяжелая вода (D_2O) замерзает при +3,8, кипит при 101,4° С, имеет плотность 1,1059 г/см^3, не поддерживает жизни животных и растительных организмов. При электролизе воды на водород и кислород разлагаются преимущественно молекулы H_2O, тогда как молекулы тяжелой воды остаются в электролизере.

Разделение изотопов других элементов — задача чрезвычайно сложная. Тем не менее во многих случаях необходимы изотопы отдельных элементов со значительно измененным по сравнению с природным содержанием. Например, при решении проблемы атомной энергии возникла необходимость разделения изотопов ^{235}U и ^{238}U. Для этой цели сначала был применен метод *масс-спектрометрии*, с помощью которого в 1944 г. в США были получены первые

килограммы урана-235. Однако этот метод оказался слишком дорогим и был заменен методом газовой диффузии, в котором использовался UF_6. Сейчас существует несколько методов разделения изотопов, однако все они достаточно сложны и дороги. И все-таки проблема «разделения неразделимого» успешно решается.

Появилась новая научная дисциплина — химия изотопов. Она изучает поведение различных изотопов химических элементов в химических реакциях и процессы изотопного обмена. В результате этих процессов происходит перераспределение изотопов данного элемента между реагирующими веществами. Вот простейший пример: $H_2O+HD=HDO+H_2$ (молекула воды обменивает атом протия на атом дейтерия). Развивается и геохимия изотопов. Она исследует колебания изотопного состава разных элементов в земной коре.

Широчайшее применение находят так называемые меченые атомы — искусственные радиоактивные изотопы стабильных элементов или стабильные изотопы. С помощью изотопных индикаторов — меченых атомов — изучают пути перемещения элементов в неживой и живой природе, характер распределения веществ и элементов в различных объектах. Изотопы применяются в ядерной технике: как материалы конструкций ядерных реакторов; в качестве ядерного горючего (изотопы тория, урана, плутония); в термоядерном синтезе (дейтерий, ^6Li, ^3He). Радиоактивные изотопы также широко используются в качестве источников излучений.

ИНГИБИТОРЫ

Ингибиторы — вещества, тормозящие химические процессы. Круг таких веществ весьма обширен, а области применения разнообразны. В частности, они применяются для задержки или полной остановки цепных процессов (например, реакции $H_2+Cl_2=2HCl$), реакции окисления органических веществ (*жиров*, смазочных масел, различных *полимеров*), реакций *полимеризации* и *горения*. Ингибиторы окисления называют также антиоксидантами. Антиоксиданты повышают устойчивость органических веществ к действию кислорода воздуха. Обычно эти реакции самоускоряются. На первой стадии окисления скорость его мала и свойства окисляющегося вещества, например полимера, меняются незначительно. Этот период, называемый периодом индукции, характеризуется постепенным накоплением в массе вещества активных частиц — *свободных радикалов*. Ингибитор окисления взаимодействует со свободными радикалами, отдавая им атом водорода или присоединяя их в наиболее реакционноспособные места молекулы:

$$x\cdot + InH \rightarrow xH + In\cdot \qquad (I)$$

или

$$x\cdot = In \rightarrow xIn\cdot \qquad (II),$$

где x — алкильный, алкоксильный или перекисный радикал, а In — ингибитор. Пример алкильного радикала — метил $\cdot CH_3$, алкоксильного — метоксил $CH_3O\cdot$, перекисного — метилпероксил $CH_3OO\cdot$. При этом ингибитор сам превращается в свободный радикал, но вследствие своей специфической электронной структуры этот радикал не активен и не участвует в *цепной реакции*. Происходит обрыв реакционной цепи, реакция прекращается.

Так же действуют ингибиторы в реакциях *полимеризации*. Здесь свободный радикал, присоединяющий молекулу органического соединения с двойной связью (*мономера*) и, таким образом, ведущий полимеризацию по схеме:

$$...x\cdot + CH_2=CHR \rightarrow ...xCH_2-CHR\cdot \qquad (III),$$

взаимодействует с ингибитором по реакциям I и II. При этом радикал ингибитора практически не может присоединять мономер и аналогично ингибитору реакции окисления преимущественно вступает в реакции с другими радикалами, ведущими полимеризацию. Эти радикалы, как видно из схемы III, находятся на конце цепи образующегося полимера и часто называются макрорадикалами.

Превращение активного радикала, ведущего цепь реакции, в неактивный радикал ингибитора — общий механизм замедления цепных радикальных процессов. Для сильных ингибиторов характерны большие значения скорости реакций I и II, а их радикалы практически не участвуют в реакциях продолжения цепи. Чрезвычайно малых количеств такого ингибитора достаточно, чтобы тормозить цепной процесс. Так, добавка $10^{-3}\%$ трихлорида азота NCl_3 полностью останавливает реакцию хлора с водородом.

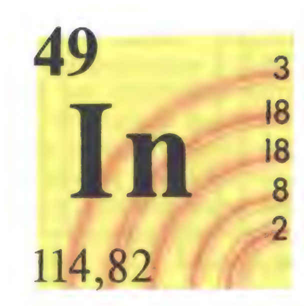
Ингибиторы окисления очень важны для сохранения жиров, масел, синтетических каучуков, содержащих двойные связи в цепи макромолекулы и окисляющихся даже при комнатной температуре. Поскольку полимеры перерабатывают из расплавов при повышенных температурах, перед переработкой в них также приходится добавлять ингибиторы-антиоксиданты. Ингибиторы полимеризации добавляют в способные к полимеризации мономеры на время их хранения (особенно если эти мономеры способны к полимеризации под действием тепла или света). Чтобы снять действие ингибитора, в вещества затем добавляют реактивы противоположного действия — инициаторы полимеризации.

Ингибиторами окисления и полимеризации обычно служат органические вещества из числа фенолов, ароматических аминов, а также другие соединения.

Некоторые органические соединения, например амины, являются ингибиторами *коррозии металлов*. Ингибиторы горения называют антипиренами. Они уменьшают горючесть полимерных материалов. Вещества, блокирующие действие *ферментов*, называют ингибиторами ферментов.

ИНДИЙ

Индий (лат. Indium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 49, атомная масса 114,82.



Характерная линия спектра, по которой немецкие химики Ф. Райх и Т. Рихтер открыли в 1863 г. новый элемент, была, по их мнению, цвета индиго — известного синего красителя. Ученые обнаружили индий в препарате хлорида цинка. До 1870 г. индий считался двухвалентным металлом. Но *Д. И. Менделеев*, исходя из периодической системы, предположил, что индий должен быть трехвалентным, а затем доказал свое предположение.

Индий — элемент редкий и рассеянный, скопления его минералов неизвестны. Содержание индия в земной коре $1{,}4 \cdot 10^{-5}$% от ее массы.

Металлический индий — красивый блестящий металл серебристо-белого цвета. Он очень мягок (намного мягче свинца), малопрочен и легкоплавок ($t_{пл} = 156{,}2°$ C, $t_{кип} = 2075°$ C, плотность 7,36 г/см^3).

Индий стоек к действию воздуха и воды. При нагревании индий соединяется с *кислородом*, образуя оксид желтого цвета In_2O_3. При обычной температуре реагирует с *хлором* и *бромом*.

Годовое получение индия в мире — всего несколько десятков тонн. Однако этот металл сейчас применяется в различных областях техники. Индий и его сплавы с серебром используют для покрытия зеркал в особо точных приборах и рефлекторах, так как коэффициент отражения таких покрытий не изменяется со временем. При добавке индия в сплавы меди растет их стойкость к действию морской воды. Очень хороши подшипниковые сплавы, содержащие индий. Некоторые соединения индия с элементами V группы — InSb, InAs, InP применяют в полупроводниковой технике.

ИНДИКАТОРЫ ХИМИЧЕСКИЕ

В этом названии неспроста использовано уточняющее определение «химические», ибо по мере развития производственной и научной деятельности человека было создано огромное множество разнообразных индикаторов. Общая задача всех их — контролировать процесс или изменение состояния наблюдаемого объекта в форме, удобной для человеческого восприятия.

В химической лаборатории или на заводе индикаторы в наглядной и доступной форме расскажут о том, прошла до конца химическая реакция или нет, достаточно добавлено одного реактива к другому или нужно еще добавить... Чаще всего химики пользуются индикаторами, которые переменой цвета сообщают о величине концентрации водородных ионов (*водородный показатель* pH) в *растворах*. Лакмус и фенолфталеин, сок красной капусты, вишни и черноплодной рябины, а также множество красителей тонко реагируют на изменение водородного показателя. Есть индикаторы и других типов — окислительно-восстановительные, комплексонометрические, адсорбционные (см. *Сорбционные процессы*), хемилюминесцентные.

Индикаторы всех этих групп информируют о том,

ИНДИКАТОРЫ В САДУ И В ЛЕСУ



Во многих плодах и цветах содержатся красители, которые изменяют свой цвет в зависимости от кислотности среды. А это значит, что они могут служить индикаторами.

Летом наберите цветы и ягоды в саду и в лесу. Это могут быть ирисы, анютины глазки, тюльпаны, черника, ежевика, голубика, малина и т. п. Высушите собранные лепестки и плоды впрок, на зиму, и храните их в отдельных коробочках.

Растворы индикаторов надо готовить прямо перед опытом, потому что они быстро портятся. Возьмите немного свежих или высушенных плодов или лепестков, положите в пробирку и нагрейте на водяной бане. Отвар профильтруйте и перелейте в чистую склянку.

Чтобы знать, какой раствор служит индикатором на ту или иную среду, как изменяется его цвет, приготовьте отвары из всех собранных растений и испытайте их в кислой и щелочной среде. Например, ярко-синий отвар цветов ириса в кислой среде становится красным, а в щелочной — зелено-голубым. Составьте таблицу и отметьте в ней, как изменяется цвет испытанных вами отваров в кислотах и щелочах.

Неплохими индикаторами могут оказаться и некоторые соки, например виноградный, свекольный, сок красной капусты. Проверьте и запишите результаты в свою таблицу. Вы станете обладателем целой коллекции индикаторов на разные случаи жизни, и при этом, заметьте, даже не заглядывая в магазин химических реактивов...

как далеко зашли изменения в реакционной системе, чаще всего — в титруемом растворе при титриметрическом анализе. Некоторые из них даже начинают светиться под действием происшедших в растворе изменений. Индикаторы действуют безотказно и отличаются большой чувствительностью.

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

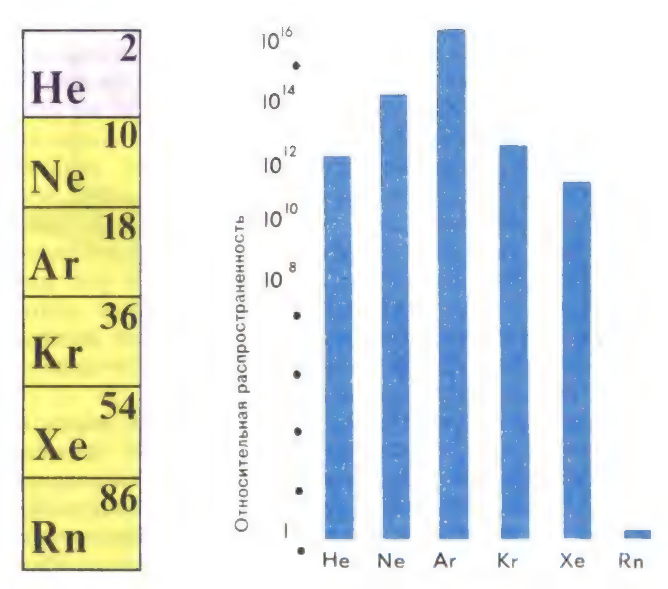
В 1962 г. на страницах химических журналов появились формулы необычных химических соединений: $XePtF_6$, XeF_2, XeF_4, XeF_6. Появление этих веществ было неожиданным потому, что прежде никому в мире не удалось приготовить ни одного химического соединения инертных газов. Так называется совокупность химических элементов, располагающихся на правом «фланге» периодической системы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон.

Способность инертных газов вступать в химические взаимодействия стала второй неожиданностью в их истории. Первая же состояла в самом факте их открытия, которое произошло в течение очень короткого времени — с 1894 по 1898 г. Состав земной атмосферы уже тогда считался хорошо изученным, и не было даже предположений о том, что она может содержать неизвестные газы элементарной природы.

Английский физик Дж.Рэлей обратил внимание на загадочное обстоятельство: плотности атмосферного азота и азота, полученного из химических соединений, различались. Пусть немного, но всегда на одну и ту же величину. Чтобы объяснить эту аномалию, Рэлей обратился за помощью к своему соотечественнику — химику и физику У. Рамзаю. Обсудив ситуацию и повторив эксперименты, ученые пришли к выводу, что в атмосферном азоте содержится примесь неизвестного газа. Его удалось выделить и определить спектр этого газа. Новый газ получил название «аргон», что в переводе с греческого означает «недеятельный», потому что аргон действительно оказался не способным вступать в химические реакции. Некоторое время его даже считали не химическим элементом, а аллотропным видоизменением (см. *Аллотропия*) азота (подобно тому, как известны кислород O_2 и озон O_3).

В 1895 г. из уранового минерала клевеита был выделен другой «бездеятельный элемент» — гелий (еще раньше его нашли по спектральным линиям на Солнце и в вулканических газах (см. *Спектральный анализ*), позднее его обнаружили и в земной атмосфере), а спустя 3 года из воздуха были выделены 3 инертных элемента — криптон, неон и ксенон (названия происходят от греческих слов, означающих соответственно «скрытый», «новый», «чуждый»). Решающая роль в этих открытиях принадлежит У. Рамзаю. Выделить перечисленные газы помогла техника сжижения воздуха и разделения его на фракции, различающиеся по температурам сжижения. Наконец, в 1899 г. в Канаде Э. Резерфорд и Р. Оуэнс, изучая явление радиоактивности, доказали существование последнего инертного газа — радона (название от элемента радия, продуктом радиоактивного распада которого является радон).

Распространенность инертных газов в природе.



Некоторое время ученые спорили о том, как разместить инертные газы в периодической системе: ни в одной из ее 8 групп подходящего места не было. В конце концов в 1900 г. пришли к выводу, что целесообразно создать в периодической системе самостоятельную нулевую группу. С тех пор такая группа, включающая элементы с порядковыми номерами 2, 10, 18, 36, 54, 86, стала фигурировать в таблице Менделеева, инертные газы завершали ее периоды (с первого по шестой).

Объяснить химическую бездеятельность инертных газов удалось только после разработки планетарной модели атома. Атомы всех инертных газов, кроме гелия, содержат на внешней электронной оболочке 8 электронов. Такой электронный «октет» считался весьма устойчивым, и это представление легло в основу объяснения ионной и ковалентной химической связи (см. *Химическая связь*). Только в начале 60-х гг. XX в. оказалось, что неспособность инертных газов вступать в химические реакции — заблуждение ученых. Разрушить «броню неприступности» этих элементов помог неметалл — *фтор*.

Сегодня известно уже около 200 химических соединений ксенона, криптона и радона — фторидов, хлоридов, оксидов, кислот, солей и нитридов. Такое изобилие привело к тому, что в современной периодической системе нулевая группа упразднена: все инертные газы стали помещать в главную подгруппу

VIII группы. Правда, с таким решением согласны не все химики: ведь для аргона получение сколь-либо устойчивых химических соединений проблематично, а для гелия и неона оно вообще едва ли возможно.

Но и само понятие «инертные», конечно, утратило свой прежний смысл. Нередко гелий и его аналоги называют также благородными газами (поскольку они, как ранее благородный металл золото, не «хотели» вступать в химические реакции). Когда-то У. Рамзай предлагал еще одно название: редкие. Он писал, что «ксенона в воздухе меньше, чем золота в морской воде», и был недалек от истины. Инертные газы действительно принадлежат к наименее распространенным на Земле элементам (см. рисунок на с. 71). Наиболее «богата» земная атмосфера аргоном (его гораздо больше, чем всех остальных инертных газов, вместе взятых). Поэтому-то аргон и был открыт первым.

Инертные газы широко используются в науке и технике. Изучение свойств жидкого гелия привело к удивительным открытиям в физике (сверхтекучести, сверхпроводимости); газообразный гелий необходим для проведения многих научных исследований. Инертными газами заполняют светильники, трубки реклам, лампы различного назначения. Инертные газы используются в производстве сильно окисляющихся веществ. Химические соединения инертных газов также интересны не только для теоретиков; они сильнейшие окислители и поэтому позволили осуществить некоторые казавшиеся ранее необычными химические реакции, например получение соединений пятивалентного золота.

ИНСЕКТИЦИДЫ

Ежегодные мировые потери зерна от насекомых-вредителей составляют миллионы тонн. Для борьбы с ними нужны инсектициды (по-латыни «инсектум» — «насекомое», «цаедо» — «убиваю»).

Порошок от засушенных цветов персидской ромашки — пиретрум — применяли как инсектицид еще в Древнем Египте. Этот препарат хотя и эффективен, но действует недолго. Производные же мышьяка отравляют все вокруг: и вредную саранчу, и полезных пчел, и животных.

Для успешного и безопасного использования нужны инсектициды, достаточно сильные и в то же время селективные, т. е. действующие избирательно лишь на определенные виды живых организмов. Синтезировать такие вещества химики научились после того, как французский ученый Ля Форж установил состав и строение пиретринов — *эфиров* хризантемовой кислоты. Другие ее эфиры тоже оказались эффективными и селективными инсектицидами. Первоначально их получали переработкой природных эфиров, в наше

Инсектициды — средства борьбы с насекомыми-вредителями. На рисунке инсектициды изображены красными точками.



время найдены способы химического синтеза. Некоторые фосфорорганические эфиры, сходные по структуре с эфирами хризантемовой кислоты, также обладают инсектицидным действием.

Сейчас во всем мире промышленность производит около 200 инсектицидов. В основном это аналоги пиретринов, хлор- и фосфорорганические соединения и производные карбаминовой кислоты. Есть среди них и сильно ядовитые неорганические вещества, применяемые лишь в самых крайних случаях и под строгим контролем.

Используются инсектициды в виде порошков, жидкостей, эмульсий, *суспензий, аэрозолей.* В зависимости от характера воздействия на вредных насекомых инсектициды разделяют на 4 группы: кишечные попадают в организм через рот и кишечник насекомого; контактные — через его внешние покровы; дыхательные (фумиганты) — через дыхательные пути.

Но самые эффективные — внутрирастительные, или системные, инсектициды. Они поглощаются корнями и листьями растений вместе с питательными веществами, и само растение становится ядовитым для насекомых. Таковы, например, метилмеркаптофос и фосфамид.

На 4 группы разделены инсектициды и по степени их токсичности для человека и теплокровных животных. Из всех веществ наименее токсичен карбофос. Но в больших дозах (свыше 1500 мг/кг) и он ядовит. Поэтому при работе с любыми инсектицидами, а также при их хранении и транспортировке необходимо очень строго соблюдать правила техники безопасности.

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Интерметаллические соединения (металлиды, интерметаллиды) — химические соединения *металлов* друг с другом. Например:

Cu_3Au, $Mg_{17}Al_{12}$, Ni_2MnSb, $Mg_3Al_8Si_6Fe$

и т. д. К интерметаллидам близки по свойствам также некоторые *гидриды*, нитриды, *карбиды* и силициды (т. е. соединения *водорода, азота, углерода* и *кремния* с металлами), если в них преобладает металлическая связь (см. *Химическая связь*).

Разнообразные вариации состава интерметаллических соединений бертоллидов объясняются особенностями металлической связи, количеством валентных электронов на внешних орбиталях. По своим физическим свойствам такие соединения близки к металлам. Есть и исключения: интерметаллические соединения *магния* со *свинцом, оловом* и некоторыми другими элементами IV и V групп периодической системы (Mg_2Si, Mg_2Sn и др.) ближе к *солям*, чем к металлам. В них преобладает ионная и ковалентная связь. Но таких исключений — дальтонидов — среди интерметаллических соединений немного.

Практическое применение интерметаллидов широко и разнообразно: это высокопрочные конструкционные материалы, полупроводники, материалы для изготовления постоянных магнитов. Металлиды являются важной составляющей жаропрочных *сплавов*, типографских сплавов и др.

ИОД

Иод (лат. Iodum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 53, атомная масса 126,904.



Иод относится к семейству *галогенов*. Он был открыт в 1811 г. Первооткрывателем его стал дотоле неизвестный в научных кругах французский химик-технолог Б. Куртуа́. Куртуа получил «новое вещество... в виде черного порошка, превращающегося при нагревании в пары великолепного фиолетового цвета». Название новому элементу дал в 1813 г. известный физик и химик *Ж. Л. Гей-Люссак*. «Иоэйдэс» в переводе с древнегреческого означает «фиолетовый» — по цвету паров нового вещества.


Опыт по возгонке иода

Иод — элемент достаточно редкий (его запасы $4 \cdot 10^{-5}\%$ от массы земной коры) и рассеянный. Промышленных месторождений иодсодержащих минералов на Земле нет. Получают иод из золы морских водорослей, способных накапливать соединения этого элемента. Самая известная из них — морская капуста ламинария. Получают его и из природных иодсодержащих растворов — попутных нефтяных вод, соленой воды некоторых озер. Больше всего иода сосредоточено в водах Мирового океана, но концентрация его там невысока. При испарении морской воды часть иода переходит в воздух и разносится в атмосфере.

Хронический недостаток иода вызывает серьезные нарушения обмена веществ. Вот почему в СССР и во многих других странах для профилактики различных заболеваний к продаваемой поваренной соли добавляют небольшое количество иодидов — солей иодоводорода. А в медицинской практике водные и спиртовые растворы иода как антисептики начали применять еще во второй половине XIX в. В наши дни настойка иода (его 5%-ный спиртовой раствор) — обязательная принадлежность любой домашней аптечки. Но, пользуясь иодом, необходимо помнить, что в больших дозах он вызывает ожоги и отравления.

В обычных условиях иод находится в твердом состоянии. Элементарный иод — кристаллы черно-серого цвета с металлическим блеском. Его плотность 4,94 г/см^3, $t_{пл} = 113{,}5°$ С, $t_{кип} = 184{,}3°$ С.

Молекула иода двухатомна I_2.

Иод лучше, чем его более легкие соседи по группе, проводит электрический ток. Проводят электричество и водные растворы иода.

В парообразное состояние иод перевести значительно легче, чем в жидкое. Если при нормальном давлении его медленно нагревать, то кристаллы иода возгонятся, превратятся в пар, минуя жидкое состояние.

Как окислитель иод слабее, чем *фтор, хлор, кислород, бром*. Тем не менее он вступает в реакции со множеством простых и сложных веществ, проявляя в соединениях степени окисления −1 (например, в

KI); +1(HIO); +3(ICl_3); +5(HIO_3); +7(H_5IO_6).

Соединения иода применяются достаточно широко: в производстве фотоматериалов и специального стекла, в *химической промышленности* и особенно в медицине и фармацевтической промышленности.

ИОНИЗАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Физическая величина, наименьшая энергия (в вольтах), необходимая для удаления электрона из электронной оболочки атома. Обозначают ее латинской буквой I. Если из нейтрального атома удаляют один электрон, то говорят о первом ионизационном потенциале I_1. Произведение заряда электрона e на I дает величину энергии ионизации: $E=eI$, измеряемой в электронвольтах (эВ).

На рисунке изображена кривая зависимости ионизационных потенциалов I атомов различных химических элементов от Z — зарядов ядер. Эта кривая имеет ярко выраженный периодический характер, будучи подтверждением *периодического закона*. Наибольшие значения отвечают атомам *инертных газов*, наименьшие — атомам *щелочных металлов*, у которых внешний валентный электрон сравнительно слабо удерживается ядром. В атомах *инертных газов*, напротив, внешняя электронная оболочка испытывает сильное ядерное притяжение. Наибольшее из всех элементов значение I (24,586) у *гелия*, наименьшее (3,83) — у *цезия*.

Ионизационный потенциал — важнейшая количественная характеристика атома элемента, определяющая многие его химические свойства. Так, щелочные металлы, имеющие минимальные значения I, проявляют наиболее высокую химическую активность. Понятие *ионизационный потенциал* было введено в 1915 г. английскими учеными Дж. Макленанном и Дж. Гендерсоном.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Ионный обмен — это обмен *ионов* в растворах *электролитов* (гомогенный ионный обмен) или между ионами в *растворе* и ионами, находящимися на поверхности твердой фазы (гетерогенный ионный обмен, см. *Фазы*). Примером первого может служить смешение разбавленных растворов хлорида калия и нитрата натрия:

$$KCl + NaNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NaCl$$

Изображена *обратимая реакция* двойного обмена, которая может быть осуществлена при выпаривании этого раствора (см. *Равновесие химическое*).

Наибольшее значение имеет гетерогенный ионный обмен. Часто только к нему и относят термин «ионный обмен».

Имеются твердые вещества, которые содержат в своем составе подвижные ионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Они получили название ионитов. Особенно распространены ионообменные смолы, получаемые на основе синтетических *полимеров*. Иониты (ионообменные смолы) делятся на две группы. Одни из них обменивают свои катионы на катионы среды и называются катионитами, другие обменивают анионы и называются анионитами. Иониты не растворяются в растворах *солей, кислот* и *щелочей*.

Примером гетерогенного ионного обмена может служить устранение жесткости воды. Если пропускать воду через слой катионита, то ионы натрия в нем будут обмениваться на ионы кальция и магния, содержащиеся в воде и придающие ей жесткость.

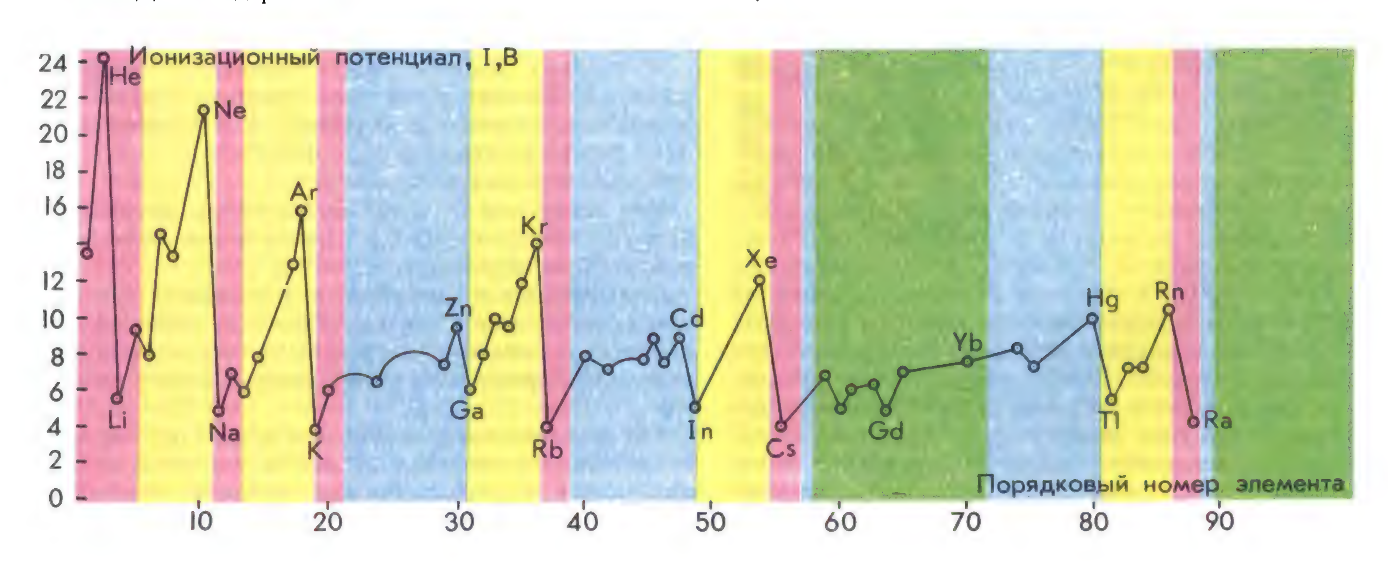


График зависимости ионизационных потенциалов атомов различных химических элементов от зарядов ядер.

Схематически эти процессы можно выразить уравнениями:

$$Ca^{2+} + Na_2R = 2Na^+ + CaR$$
$$Mg^{2+} + Na_2R = 2Na^+ + MgR$$

Здесь Na_2R — условное выражение состава катионита: Na^+ — весьма подвижный катион, R^{2-} — частица катионита, несущая отрицательный заряд. Таким образом, ионы кальция и магния переходят из раствора в катионит, а ионы натрия — из катионита в раствор, жесткость воды при этом устраняется.

После использования большей части ионов натрия катиониты обычно регенерируют — восстанавливаются в своем первоначальном составе. Для этого их выдерживают в растворе хлорида натрия, при участии которого происходит обратный процесс: ионы натрия замещают в катионите ионы кальция и магния, которые переходят в раствор:

$$CaR + 2Na^+ = Na_2R + Ca^{2+}$$
$$MgR + 2Na^+ = Na_2R + Mg^{2+}$$

Гетерогенный ионный обмен широко используется в гидрометаллургии для разделения и очистки редких элементов, при переработке радиоактивных отходов, в химической и фармацевтической промышленности.

ИОНЫ

В конце XVIII в. английский ученый *Г. Кавендиш* обнаружил, что при растворении соли в воде электропроводность раствора повышается. Но лишь в 1884—1887 г. знаменитый шведский химик *С. Аррениус* сформулировал положения теории *электролитической диссоциации,* в которой объяснил это явление диссоциацией (распадением) молекул поваренной соли на ионы.

Атомы электронейтральны. Но если атом лишается одного или нескольких *электронов*, то он приобретает положительный заряд, и, наоборот, если атом присоединяет «лишние» электроны, он становится отрицательно заряженным.

Ионы — это заряженные частицы — атомы или группы химически связанных атомов — с недостатком (катионы) или избытком (анионы) электронов.

Ионы образуются в результате различных химических реакций, а также при растворении в полярных жидкостях, например воде, веществ с полярными связями (см. *Химическая связь*). Газы можно ионизировать, пропуская через них электроны с высокой энергией. Ионизированный газ называют плазмой.

Еще в 1913 г. методом дифракции (преломления) рентгеновских лучей при изучении кристаллической структуры поваренной соли было установлено, что в ее кристаллах нет отдельных молекул, а каждый ион Na^+ окружен 6 ионами Cl^-. Подобным же образом каждый ион хлора окружен 6 ионами натрия.

Но если поваренная соль состоит из ионов, то почему она не проводит электрической ток в сухом виде? Оказывается, потому, что в твердом теле ионы не имеют свободы передвижения. Сто́ит разрушить кристаллическую решетку при растворении или плавлении соли, и ионы начнут двигаться к соответствующим электродам, в растворе появится электрический ток.

Свойства ионов значительно отличаются от свойств исходных атомов. Существуют сложные ионы, например гидроксильная группа OH^- или ион остатка серной кислоты SO_4^{2-}. Некоторые ионы весьма устойчивы и могут существовать в жидкой, газовой и твердой *фазах*. Другие, как, например, ион аммония NH_4^+ или та же гидроксогруппа OH^-, могут существовать только в растворах и в свободном состоянии не существуют.

В зависимости от числа недостающих или избыточных электронов ионы разделяются на однозарядные, двухзарядные и т. д.

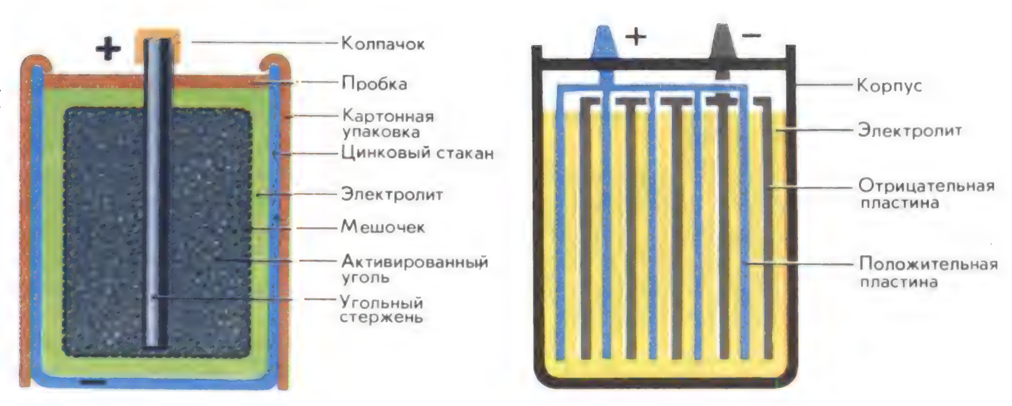
Атомы элементов I группы (главной подгруппы) периодической системы легко отдают по одному электрону, превращаясь в одновалентные положительно заряженные ионы. Элементы II группы отдают по два электрона, элементы III группы — по три. При электролизе положительно заряженные ионы движутся к катоду, поэтому их называют катионами. По той же причине отрицательно заряженные ионы, движущиеся к аноду, называются анионами.

ИСТОЧНИКИ ТОКА ХИМИЧЕСКИЕ

Это устройства, вырабатывающие электрический ток за счет энергии *окислительно-восстановительных реакций* химических реагентов. Простейший пример химического источника тока — элемент Даниэля — Якоби, разработанный в 1836—1840 гг. Он состоит из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы соответственно сульфата меди и сульфата цинка, которые отделены друг от друга пористой перегородкой. Обозначается эта система следующим образом:

$$(+)Cu|CuSO_4|ZnSO_4|Zn(-)$$

Как известно, в *металлах* имеются свободные носители электрического заряда — *электроны.* В растворе электролита эту функцию выполняют *ионы.* При погружении металлических электродов в электролит между ними возникает разность электродных потенциалов. Каждый металл имеет свое значение электродного потенциала. В качестве эталона принят так называемый водородный электрод (платина в



Самые распространенные химические источники тока — гальванический элемент одноразового пользования (слева) и аккумулятор (справа), который можно подзаряжать от электросети и использовать многократно.

раствоpe кислоты, насыщенной водородом), электродный потенциал которого при давлении водорода 1 ат считается равным нулю при всех температурах. Потенциал металла, погруженного в раствор соли, по отношению к этому электроду называется электродным потенциалом металла. В соответствии с величинами электродных потенциалов металлы располагают в *ряд напряжений*.

Поскольку химическая природа электродов (в данном случае Cu и Zn) не одинакова, их электродные потенциалы различны, и между ними возникает электродвижущая сила — ЭДС. Если теперь соединить электроды внешней электрической цепью, в ней пойдет ток. При этом следует учесть, что электродный потенциал цинка менее положителен, чем меди. Поэтому цинковый электрод (анод), постепенно окисляясь, растворяется в электролите, а электроны, которые он отдает, восстанавливают на медном катоде ионы меди:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$
$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$$

Суммарная реакция вытеснения меди цинком из раствора выглядит так:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Химические источники тока делят на две большие группы — гальванические элементы и аккумуляторы. Гальванический элемент можно использовать лишь один раз: прошла реакция — и он становится негодным. Аккумулятор же можно зарядить снова; для этого через него пропускают ток в направлении, обратном рабочему.

Срок работы гальванического элемента можно значительно продлить, постоянно пополняя запас активных реагентов. Такие гальванические элементы называются электрохимическими генераторами.

Разрабатываются разновидности электрохимических генераторов (высоко-, средне- и низкотемпературных, на газообразных, твердых и жидких реагентах и т. д.).

В последнее время интенсивно используются топливные элементы, в которых химическая энергия реакции окисления топлива кислородом непосредственно преобразуется в электрическую.

ИТТРИЙ

Иттрий (лат. Yttrium) — химический элемент III группы периодической системы элементов с порядковым номером 39 и атомной массой 88,906.



В 1794 г. финский химик Ю. Гадолин выделил из очень редкого минерала иттербита оксид неизвестного металла, новую «землю» (так называли в то время оксиды некоторых элементов, например кальция, магния, бария). Эта «земля» получила название иттриевой, а сам металл — иттрия. Впоследствии оказалось, что открытая Гадолином иттриевая «земля» в действительности была сложной смесью оксидов *редкоземельных элементов*. Металлический иттрий (правда, содержащий много примесей) впервые получил в 1828 г. немецкий ученый Ф. Вёлер. Плотность иттрия 4,48 г/см^3, $t_{пл} = 1509°$ C.

Свойства иттрия настолько похожи на свойства редкоземельных элементов, что с химической точки зрения он обычно рассматривается как представитель семейства этих элементов. Иттрий используется как легирующая добавка ко многим *сплавам*.

К

КАДМИЙ

Кадмий (лат. Cadmium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 48, атомная масса 112,41.



Элемент, открытый в 1817 г. немецким химиком Ф. Штромейером, не принадлежит к числу особо известных. Это редкий элемент — $1{,}3 \cdot 10^{-5}\%$ от массы земной коры. В рудах кадмий обычно встречается вместе с *цинком*. На связь с цинком указывает и название этого элемента: греческим словом «кадмеа» издавна обозначали цинковые руды и оксид цинка, в котором был открыт кадмий.

По химическим и физическим свойствам кадмий больше всего похож на цинк. Кадмий — серебристо-белый мягкий металл (плотность 8,65 г/см^3; $t_{пл} = 320{,}9$°C; $t_{кип} = 767$°C). Его легко ковать и прокатывать. На воздухе металл тускнеет, покрываясь оксидной пленкой CdO, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Кадмий взаимодействует с *галогенами*. Он медленно растворяется в *кислотах*, но к действию щелочей в отличие от цинка устойчив. Главное отличие кадмия от цинка — достаточно ярко выраженные основные свойства гидроксида $Cd(OH)_2$. Гидроксид же цинка амфотерен (см. *Амфотерность, Гидроксиды*).

Практическое применение кадмия и его соединений довольно разнообразно. Поскольку изотоп кадмия ^{113}Cd хорошо поглощает тепловые нейтроны (см. *Ядерные реакторы*), кадмий используют в реакторостроении как материал для регулирующих стержней. Входит он и в состав легкоплавких *сплавов*, используемых в качестве припоев.

Довольно много кадмия идет на покрытие жестяных и стальных изделий. И здесь кадмий работает так же, как его аналог — цинк.

Некоторые соединения кадмия ярко окрашены. Поэтому из сульфида кадмия CdS получают желтые краски различных оттенков. В лакокрасочной промышленности используют так называемый кадмопон; его получают в результате реакции, оба продукта которой выпадают в осадок:

$$CdSO_4 + BaS = CdS\downarrow + BaSO_4\downarrow$$

КАЛИЙ

Калий (лат. Kalium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 19, атомная масса 39,098, относится к *щелочным металлам*.



Калий был открыт в виде металла английским химиком *Г. Дэви* в 1807 г. при электролизе расплавленного едкого кали KOH.

Калия в земной коре содержится 2,5% по массе. Калийсодержащих минералов известно несколько сотен, среди них — сильвин KCl, карналлит $KCl \times MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др. Самый распространенный минерал — ортоклаз — калий-алюминиевая соль кремневой кислоты. Формула этого минерала, который составляет 18% массы земной коры, $K_2O \cdot Al_2O_3 \times 6SiO_2$. Хотя ортоклаз слабо взаимодействует с водой, но именно из него попадает в почву бóльшая часть калия. При химическом выветривании — разрушении ортоклаза под действием природных вод и углекислого газа — образуется поташ. Поташ хорошо растворяется в воде, в результате чего калий становится доступным для растений.

Калий очень мягок — легко режется ножом, очень легок — держится на поверхности воды (плотность 0,862 г/см^3), хорошо проводит тепло и ток, плавится при температуре 63,55°C, кипит при 760°C. Химически очень активен. Водой окисляется мгновенно, загорается и даже взрывается при взаимодействии с ней. При этом образуется одна из самых сильных щелочей — KOH. Калий соединяется со всеми *неметаллами*, кроме *инертных газов*. В соединениях степень окисления калия +1.

Большинство калийных солей легко растворяются в воде. Именно поэтому, из-за вымывания их из почвы (а также потому, что часть калия уходит из почвы вместе с урожаем), приходится вносить на поля калийные удобрения в больших количествах. Несмотря на то что в природе много и ортоклаза, и других соединений калия, процессы их химического разрушения идут медленно.

При недостатке этого элемента замедляется рост растений, желтеют листья, плоды (например, у фруктов) становятся менее сладкими, семена теряют всхожесть. Обычно калийные удобрения — это природные или измененные в процессе химической обработки *соли* калия: сильвинит $KCl \cdot NaCl$, хлорид калия KCl, сульфат калия K_2SO_4. Сульфат калия — самое дорогое из трех важнейших калийных удобрений. Но его необходимо получать и использовать,

поскольку некоторым растениям и почвам явно вреден избыток ионов Cl^-, Удобрения, содержащие KCl, обычно вносят в почву осенью, чтобы осенние дожди и весенние талые воды успели вынести часть ионов хлора, а ионы калия, удерживаемые почвой, сохранились в ней.

Калий используется обычно именно в форме солей. Калийная селитра KNO_3 — двойное удобрение и хороший окислитель, компонент дымного пороха; фторид калия KF — важный металлургический флюс; «марганцовка» $KMnO_4$ — окислитель и антисептик; хлорат калия $KClO_3$ (знаменитая бертолетова соль) нужен в пиротехнике и в производстве спичек; поташ K_2CO_3 необходим при варке стекла.

Металлический калий употребляется крайне ограниченно — как восстановитель при получении металлического *титана* и как теплоноситель в атомных реакторах. Но здесь предпочитают использовать не чистый калий, а сплав калия с *натрием* или даже чистый натрий.

КАЛОРИМЕТРИЯ

Калориметрия (буквально означает «измерение тепла») — основной экспериментальный метод *термохимии*. Предназначен для точного измерения количества тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой в химических, физических или биологических процессах. Эти результаты позволяют заранее, до постановки химических опытов, рассчитывать состав равновесных смесей, которые образуются, когда вещества вступают в обратимые реакции (см. *Равновесие химическое*). Измерения делаются с помощью специальных приборов — калориметров. Простейший калориметр представляет собой сосуд, в котором теплота изучаемого процесса передается жидкости, температура которой точно измеряется. Зная теплоемкость жидкости и ее массу, химик после точного измерения роста (или снижения) ее температуры вычисляет, сколько теплоты выделено или поглощено.

Разработаны калориметры многих конструкций, способные работать как при температурах, близких к абсолютному нулю, так и при жаре в тысячи градусов.

Существуют миниатюрные калориметры, предназначенные для микроизмерений, и есть многотонные гиганты.

Например, уникальный ионизационный калориметр, предназначенный для измерения энергии космических лучей, установлен на горе Арагац в Армении. Весит он 70 т.

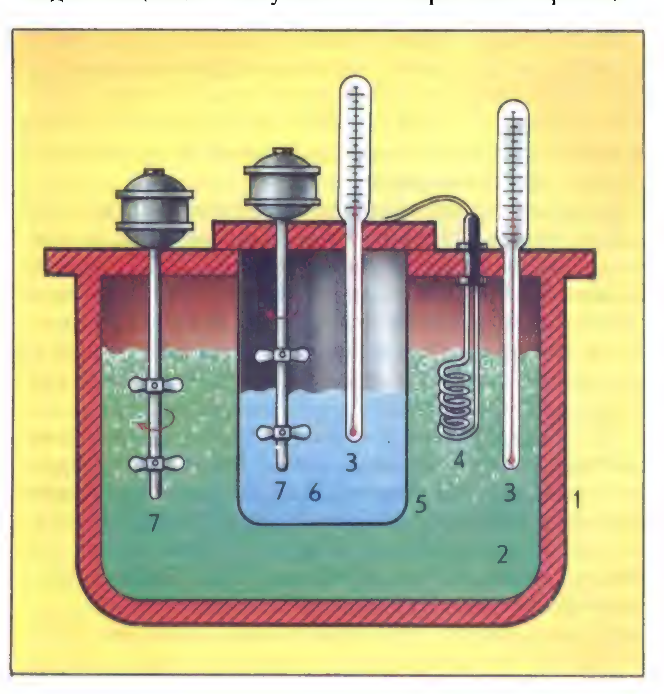
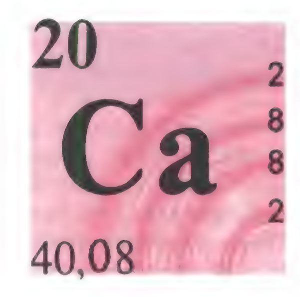


Схема простейшего калориметра: 1 — внешний сосуд, стенки которого обеспечивают теплоизоляцию рабочей жидкости (2), чтобы исключить неконтролируемый обмен теплом с окружающей средой; 3 — термометры; 4 — нагреватель, регулирующий температуру рабочей жидкости, для работы при пониженной температуре заменяется охлаждающим устройством; 5 — внутренний сосуд с металлическими стенками, обеспечивающими передачу тепла от реагирующей смеси веществ (6) к рабочей жидкости; 7 — мешалка.

КАЛЬЦИЙ



Кальций (лат. Calcium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 20, атомная масса 40,08, относится к *щелочноземельным металлам*.

Названия элементов с атомными номерами 19 и 20 — *калий* и кальций — в русском языке очень похожи. Но происхождение этих слов различно. Название калия идет от арабского «аль-кали» — «зола». В золе действительно довольно много этого элемента. Название же кальция происходит от латинского слова «калькс», которым обозначали не только известняк, мел и мрамор, где кальций есть, но и многие другие легко обрабатываемые минералы, где кальция может и не быть.

А что роднит калий с кальцием, кроме соседства в таблице Менделеева? Довольно многое. Оба элемента в виде *металлов* были открыты почти одновременно (кальций — в 1808 г., а калий — в 1807 г.), одним и тем же методом электролиза, одним и тем же ученым — *Г. Дэви*.

Как и калий, кальций принадлежит к числу весь-



Кальций можно назвать важнейшим строительным материалом природы. Из соединений кальция образованы пещеры с колоннами сталактитов и сталагмитов. Карбонат кальция входит в состав кораллов, раковин моллюсков, панцирей морских ежей и скелетов микроорганизмов, которые, отмирая, опускаются на дно и скапливаются там, постепенно превращаясь в залежи известняков и мрамора. Мрамор, известняк и гипс люди используют, для декоративных работ, украшения парадных помещений и т. д. Из фосфата кальция построены скелеты высших животных, в том числе млекопитающих и человека.

ма распространенных и весьма активных химических элементов. Щелочноземельный металл кальций окисляется кислородом воздуха, взаимодействует с влагой и углекислым газом, но далеко не так активно, как щелочной металл калий. В виде больших кусков кальций можно хранить на воздухе, не опасаясь, что произойдет его быстрое окисление.

Металлический кальций (плотность 1,54 г/см^3, $т_{пл}=851°C$, $т_{кип}=1482°C$) применяется ограниченно, в основном в цветной *металлургии* — как восстановитель и для связывания вредных примесей — серы, фосфора, избыточного углерода. Как и калий, в виде *солей* кальций используется в огромных количествах. Трудно найти строительный материал, в котором не было бы кальция. Негашеная известь — оксид кальция CaO и гашеная известь $Ca(OH)_2$ нужны

для приготовления вяжущих растворов. Кальций есть в составе стекла, портландцемента и бетона (см. *Вяжущие материалы*). Классический отделочный камень — мрамор — с точки зрения химика представляет собой карбонат кальция $CaCO_3$, как, впрочем, и известняк. А хлорид кальция $CaCl_2$ всегда есть в составе арболитовых плит — строительного материала, состоящего в основном из портландцемента и органического наполнителя, например древесных опилок. Применяется в строительстве и сульфат кальция $CaSO_4$ — в виде кристаллогидратов — гипса и алебастра.

Кальций — один из самых важных элементов неживой природы. Он составляет около 3% массы земной коры и входит в состав сотен минералов и горных пород. Кальциевая соль ортофосфорной кислоты $Ca_3(PO_4)_2$ — основной компонент фосфоритов и апатитов. Мел, которым пишут в школе, еще одна разновидность карбоната кальция, равно как и широко применяемый в оптике исландский шпат. Перераспределение кальция по поверхности Земли — круговорот кальция в природе можно выразить обратимой реакцией:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

Значительна роль кальция в живой природе. В организме взрослого человека больше 1 кг кальция, в виде соединений $Ca_3(PO_4)_2$ — 80% и $CaCO_3$ — 13%. Это основные минеральные вещества костей скелета. *Ионы* кальция присутствуют во всех тканях и жидкостях организма. Кальций необходим для нормальной работы клеточных мембран и мышц, участвует в процессах свертывания крови. Содержание кальция в крови регулируется *гормонами*. Медицина широко использует соединения кальция как лекарства при рахите, воспалительных и аллергических заболеваниях.

КАРБИДЫ

Карбиды — это соединения *металлов* и некоторых *неметаллов* (например, *бора* и *кремния*) с *углеродом*. Все они — твердые вещества, как правило, нерастворимые в воде и других растворителях. Многим из них свойственны большая твердость и термостойкость. Прочие свойства колеблются в широких пределах и зависят от особенностей строения и состава карбидов.

По типу химической связи карбиды подразделяют на ионные, ковалентные и металлоподобные.

Ионные карбиды образуют с углеродом элементы первых трех групп периодической системы и некоторые переходные металлы IV, V и VI групп. Среди них — самый известный — карбид кальция CaC_2, впервые полученный еще в 1862 г. немецким химиком Ф. Вёлером при нагревании сплава *цинка* и *кальция* с углем. Цвет технического карбида кальция может быть от светло-коричневого до бурого, а снаружи карбид обычно покрыт белым налетом оксида кальция CaO. Химически чистый, он бесцветен. Карбид кальция широко применяют в технике для получения ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Не случайно карбид кальция и некоторые другие подобные ему соединения рассматривают как ацетилениды — продукты замещения *водорода* в молекуле ацетилена на атомы металлов.

Разновидность ионных карбидов — многочисленные солеобразные карбиды, которые можно считать производными метана CH_4, например карбиды бериллия Be_2C и алюминия Al_4C_3.

Иначе построены карбиды с ковалентной связью (ковалентные), типичным представителем которых можно считать карборунд — карбид кремния SiC. Его кристаллическая структура подобна структуре алмаза. Эти карбиды отличаются исключительно высокой твердостью, термостойкостью и химической стойкостью. Не случайно карборунд — один из первых искусственных минералов, производство которого налажено в промышленных масштабах. Его используют как огнеупорный и абразивный (для обработки поверхности изделий) материал. Подобными же свойствами обладает и карбид бора B_4C.

Металлоподобные карбиды обычно построены как фазы внедрения атомов углерода в поры кристаллических решеток переходных металлов. Такое строение обусловливает, с одной стороны, их твердость и износостойкость, а с другой — отсутствие пластичности при обычных температурах, хрупкость и относительно невысокие прочие механические свойства. Карбиды этой группы хорошо проводят электричество, отсюда и их название — металлоподобные. Многие из них — сверхпроводники. Важными для техники свойствами обладают сплавы *титана, циркония, гафния, ниобия, тантала* с углеродом. Так, сплав из 25% HfC и 75% TaC имеет наиболее высокую температуру плавления (около 4000° С) из всех тугоплавких металлов и веществ. У металлоподобных карбидов большая химическая устойчивость к кислотам.

Высокая химическая стойкость карбидов используется, в частности, в химическом машиностроении и *химической промышленности* для изготовления трубопроводов, облицовки реакторов и т. д.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты — класс органических соединений, молекулы которых содержат карбоксильные группы — COOH. Их различают по строению углеводородного остатка, по числу карбоксилов, нали-

чию дополнительных функциональных групп (гидроксильных OH, аминных NH_2 и др.). Обладают слабыми кислотными свойствами.

Предельные (насыщенные) карбоновые кислоты — соединения, в молекулах которых карбоксильные группы связаны с радикалами предельных или циклических углеводородов (см. *Углеводороды*; *Насыщенные углеводороды*), например CH_3COOH — уксусная кислота. В непредельных (ненасыщенных) кислотах карбоксильные группы связаны с остатками, содержащими одну или более двойных или тройных связей (см. *Ненасыщенные углеводороды*): $CH_2{=}COOH$ — акриловая, $HC{\equiv}C{-}COOH$ — пропаргиловая кислота; а в ароматических кислотах — с радикалами *ароматических соединений*, например:

$C_6H_5{-}COOH$ бензойная; $C_{10}H_7{-}COOH$ α нафтойная

Молекулы ди- (двуосновных) и поликарбоновых кислот содержат две и более карбоксильные группы:

$HOOCCH_2COOH$ малоновая, $C_6H_4(COOH)_2$ о-фталевая

Когда в углеводородных остатках карбоновых кислот присутствуют другие функциональные группы, их наименование входит в названия кислот. Так, содержащие гидроксильную группу кислоты называются оксикислотами ($CH_2OH{-}CHOH{-}COOH$ — глицериновая), аминогруппу — аминокислотами ($H_2N{-}CH_2{-}COOH$), альдегидную группу (см. *Альдегиды*) — альдегидокислотами

$$\mathrm{O{=}C(H){-}CH_2COOH}$$

и т. д.

Разнообразие функциональных групп и их различное расположение (см. *Изомерия*) в углеводородных остатках являются причиной разнообразия как физических, так и химических свойств кислот.

Несмотря на то что карбоновые кислоты относятся к слабым кислотам, различие в их кислотности может быть очень велико. Так, трихлоруксусная кислота $Cl_3C{-}COOH$ в 700 раз сильнее уксусной $CH_3{-}COOH$. Ароматические кислоты, как правило, сильнее алифатических (см. *Алифатические соединения*), а дикислоты с близко расположенными карбоксилами ($HOOC{-}COOH$ — щавелевая, $HOOCCH_2COOH$ — малоновая) намного сильнее монокарбоновых кислот.

Карбоновые кислоты образуются при окислении *альдегидов:*

$$2CH_3C(=O)H + O_2 \longrightarrow 2CH_3C(=O)OH$$

Эта реакция протекает очень легко, и при окислении *спиртов* часто сразу получают кислоты, а не альдегиды:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Гидроксильные группы в карбоксиле могут замещаться на другие остатки с образованием производных карбоновых кислот:

$$CH_3C(=O)OH + HOCH_3 \rightleftarrows CH_3C(=O)OCH_3 \text{ (сложный эфир)} + H_2O$$

$$CH_3C(=O)OH + H_2NCH_3 \rightleftarrows CH_3C(=O)NHCH_3 \text{ (амид)} + H_2O$$

Если для реакции вместо монокислоты (одноосновной) взять дикислоту (двуосновную), а вместо спирта и амина — двухатомный спирт и диамин, то могут быть получены *полимеры*, в том числе полиэфиры, на основе которых получают синтетические волокна (см. *Волокна химические, Спирты, Полимеризация*).

Производные многих карбоновых кислот, особенно алифатических, содержатся в таких природных соединениях, как *жиры* и *белки*. Следовательно, карбоновые кислоты и их производные играют важную роль в физиологии животных и растений. Эти вещества широко используются также для получения лекарственных препаратов (салициловая кислота и ее производные), *витаминов* (аскорбиновая кислота — витамин C), моющих средств и т. д.

КАТАЛИЗ

Катализ — явление, заключающееся в ускорении химических реакций под влиянием веществ, которые не изменяются в результате реакции. Эти вещества-ускорители называют катализаторами. Катализаторы активно участвуют в химическом процессе, образуя промежуточные соединения с исходными веществами, но в конечном счете вновь приобретают тот же состав, что был до реакции.

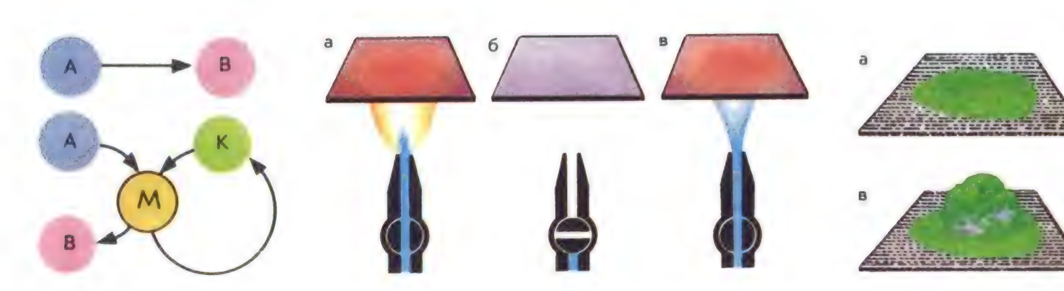
Схематически действие катализатора (K) на реакцию превращения вещества A в вещество B можно представить так:

без катализатора: $A \rightarrow B$;

Общая схема катализа

1. Платиновая пластинка, предварительно нагретая (а), катализирует окисление метана в светильном газе (б) и раскаляется докрасна (в).

2. Оксид хрома катализирует окисление паров спирта и также сильно раскаляется.



с катализатором: $A+K \rightarrow M$ (промежуточное соединение); $M \rightarrow B+K$.

Человек наблюдал действие катализаторов брожения при образовании вина и уксуса из виноградного сока или действие дрожжей в хлебопекарном производстве еще в древние времена. Трудности изучения катализа, наблюдаемого в природе, объясняются тем, что природные катализаторы — *ферменты* имеют очень сложный состав (см. *Белки*) и их нелегко выделить в чистом виде. Успехи химии в XIX в. позволили изучить каталитические реакции, в которых катализаторами служили *металлы* (платина, железо, серебро, медь и др.), их *оксиды*, сульфиды и другие соли.

Каталитические свойства *платины* в реакциях окисления можно продемонстрировать в простом опыте (под тягой) (рис. 1). Зажигают газовую горелку и накаляют докрасна в пламени небольшую платиновую пластинку, удерживая ее пинцетом. Закрывают кран горелки, дают пламени погаснуть, а затем вновь открывают кран так, чтобы струя газа попала на пластинку. Пластинка снова раскаляется докрасна! *Горение* (окисление) газа протекает теперь только на поверхности металла-катализатора.

Для демонстрации каталитических свойств оксидов можно воспользоваться свежеполученным оксидом хрома Cr_2O_3. Помещают щепотку оксида хрома (III) на асбестовую сетку и сверху кладут небольшой клочок ваты, пропитанный спиртом или ацетоном. Затем всю вату засыпают тем же оксидом хрома (III) и подносят зажженную спичку к поверхности порошка. Окисление паров спирта протекает только на поверхности катализатора: оксид сильно раскаляется (это поверхностное горение) (рис. 2).

В теории катализа большое значение имеет изучение состава и свойств тех промежуточных соединений, которые обозначены в приведенном выше уравнении буквой *M*. Так, например, в реакции превращения уксусной кислоты в ацетон:

$$2CH_3COOH \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2O + CO_2$$

катализатором служит карбонат кальция $CaCO_3$. Доказано, что это вещество сначала образует с уксусной кислотой соль $Ca(CH_3COO)_2$ — ацетат кальция, которая разлагается при нагревании и дает ацетон и снова карбонат кальция:

$$Ca(CH_3COO)_2 \rightarrow CaCO_3 + (CH_3)_2CO$$

Однако во многих реакциях не так просто обнаружить промежуточные продукты и приходится применять для этого комбинации различных методов.

Причина, по которой промежуточные продукты и, следовательно, промежуточные реакции могут стать фактором ускорения реакции, заключается в том, что для химической реакции важно не только столкновение реагирующих молекул, но и та энергия, которой они обладают (см. *Кинетика химическая, Энергия активации*). Медленность многих реакций обусловлена тем, что энергия активации слишком велика. Катализатор ведет реакцию по другому пути, на котором возникают промежуточные продукты, и, если это приводит к снижению энергии активации, реакция пойдет быстрее.

Катализаторы позволяют проводить реакции в более выгодных для производства условиях. Так, для большего выхода аммиака лучше проводить реакцию между азотом и водородом при возможно более низких температурах. Но при низких температурах азот и водород соединяются так медленно, что производство аммиака становится неэффективным. Катализатор, ускоряя процесс соединения газов, в то же время позволяет вести химический синтез аммиака при меньшем нагревании, чем потребовалось бы без катализатора. На процессах катализа основаны очень многие химические производства.

Термины «катализ» и «катализаторы» ввел в 1835 г. шведский химик *И. Берцелиус*.

КАУЧУКИ И ЭЛАСТОМЕРЫ

Эластомерами называют полимерные материалы, способные к обратимым высокоэластическим деформациям в широком интервале температур (см. *Полимеры*). Каучуки — натуральный и синтетические — основа подавляющего большинства эластомеров,

высокомолекулярные соединения со своеобразным комплексом свойств. Термин «каучук» происходит от двух слов языка индейцев, населявших берега Амазонки: «кау» — «дерево», «учу» — «плакать, течь». «Каучу» — сок гевеи, первого и самого главного каучуконоса. Европейцы к этому слову прибавили всего одну букву... А познакомились с «каучу» они лишь в XVI в., после возвращения из плавания Колумба и его спутников. Первое научное описание каучука, его свойств и способов добычи в Южной Америке представил во французскую Академию наук Ш. Кондамин в 1738 г.

Но еще долго каучук оставался не больше чем заморской диковинкой, не имевшей отношения ни к одному серьезному делу. Лишь в 1823 г. К. Макинтош организовал в Глазго производство непромокаемой ткани для плащей, пропитанной раствором натурального каучука. Неважные это были плащи: при похолодании «макинтоши» становились жесткими, при жаре, наоборот, липкими. Впрочем, Макинтош и не был первооткрывателем этого способа делать одежду непромокаемой. Им постоянно пользовались коренные жители Южной Америки, пропитывавшие ткани соком гевеи.

В 1839 г. американец Ч. Гудьир разработал способ вулканизации каучука. Под действием серы при умеренном нагревании каучук приобретал большую прочность, твердость, становился менее чувствительным к переменам температуры.

Современная химия объясняет изменения, происходящие при вулканизации, следующим образом. Макромолекулы натурального каучука хотя и скручены в спирали, клубки, но построены линейно. Под действием серы (или других вулканизующих агентов) происходит «сшивка» макромолекул, образуется резина, имеющая трехмерную, пространственную структуру, более прочная и твердая, чем невулканизированный каучук. Вулканизация и сейчас остается одной из самых важных стадий получения любого изделия из резины.

Состав и свойства натурального каучука исследовали многие известные химики XIX — начала XX в.: Г. Бушарда, Г. Уильямс, К. Гарриес, И. И. Остромысленский, М. Г. Кучеров, Б. В. Бызов... В 1861—1862 гг. английский химик Г. Уильямс обнаружил в продуктах сухой перегонки натурального каучука непредельный углеводород, который назвал изопреном (см. *Ненасыщенные углеводороды*). Впоследствии

СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ (1874—1934)



Советский химик-органик, академик, создатель первого крупного промышленного производства синтетического каучука.

В 1926 г. ВСНХ СССР объявил Международный конкурс по разработке промышленного способа синтеза каучука из отечественного сырья. К 1 января 1928 г. в жюри надо было представить описание способа, схему промышленного получения продукта и 2 кг каучука. Победителем конкурса стала группа исследователей, которую возглавлял известный советский ученый, профессор Медико-хирургической академии в Ленинграде С. В. Лебедев.

Немногим более двух десятилетий понадобилось С. В. Лебедеву, чтобы пройти путь от первых опытов по *полимеризации непредельных соединений*, начатых в 1906 г., до создания промышленного способа получения синтетического каучука полимеризацией дивинила над натриевым катализатором.

К 1910 г. С В. Лебедев впервые синтезировал каучукоподобное вещество при термической полимеризации дивинила и изучил его свойства.

В 1913 г. в книге «Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов» С. В. Лебедев изложил основные положения термополимеризации углеводородов типа дивинила (бутадиена). В 1914 г. ученый приступил к изучению полимеризации около двух десятков *углеводородов* с системой двойных и тройных связей (бутадиен, аллен и их производные). В 1925 г. С. В. Лебедев выдвинул практическую задачу создания промышленного способа синтеза каучука. В 1927 г. эта задача была решена. Под руководством Лебедева были получены в лаборатории первые килограммы синтетического каучука. С. В. Лебедев изучил свойства этого каучука и разработал рецепты получения из него важных для промышленности резиновых изделий, в первую очередь автомобильных шин. В 1930 г. по методу Лебедева была получена первая партия нового каучука на опытном заводе в Ленинграде, а спустя 2 года в Ярославле пущен в строй первый в мире завод по производству синтетического каучука в широких масштабах.

Продолжатели дела академика С. В. Лебедева — советские ученые внесли много нового в технологию производства синтетических каучуков различной природы: изменялись свойства, структура и исходное сырье для получения этих веществ. Во главе создания новых способов промышленного производства каучука в СССР стоит коллектив ученых Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука имени С. В. Лебедева (Ленинград).

Промышленное применение натурального каучука стало возможным после открытия процесса вулканизации Ч. Гудьиром (США) в 1839 г.

Внизу. строение каучука (слева) и вулканизированного каучука (желтым цветом обозначены атомы серы).

оказалось, что натуральный каучук состоит в основном, на 93—94%, именно из полиизопрена. В 1879 г., используя изопрен, полученный сложным химическим путем из скипидара, Г. Бушарда в результате реакции полимеризации добился образования продукта, по своим свойствам очень близкого к каучуку. Спустя 8 лет ученик *А. М. Бутлерова* молодой русский химик И. Л. Кондаков осуществил первый синтез изопрена. А в 1910 г. *С. В. Лебедев* получил первый каучукоподобный искусственный полимер из углеводорода дивинила (бутадиена) $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$.

В 1926 г. Высший Совет Народного Хозяйства СССР объявил конкурс на лучший способ получения искусственного каучука. Условия конкурса были жесткими: за неполных два года — к 1 января 1928 г. нужно было разработать технологию получения из доступного сырья такого искусственного каучука, который мог бы по комплексу свойств соперничать с природным и, что особенно важно, производиться в промышленных масштабах.

Победителями этого конкурса стали ленинградские химики во главе с С. В. Лебедевым. Они разработали способ получения из этилового спирта дивинила с последующей *полимеризацией* его на металлическом *натрии*. Впервые в мире на основе метода, предложенного С. В. Лебедевым, в начале 1930-х гг.



С открытием процесса вулканизации появилась возможность использовать каучук для изготовления шин.



В настоящее время большая часть получаемого каучука расходуется на производство шин для автомобилей, тракторов и т д





в нашей стране было создано промышленное производство синтетического каучука. За рубежом подобные производства появились позже: например, в Германии — в 1938 г., в США — в 1942 г.

Сейчас известны и производятся в промышленных масштабах каучуки изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, хлоропреновые, тиокольные, полиуретановые, силиконовые (кремнийорганические), акрилатные, этиленпропиленовые и др. Все синтетические каучуки (СК) подразделяют на каучуки общего и специального назначения.

Более половины мирового производства синтетического каучука расходуется на производство шин. На изготовление комплекта покрышек для малолитражного автомобиля нужно около 20 кг каучука, причем, как правило, разных сортов и марок, а для 40-тонного самосвала — почти 1900 кг. Меньшая половина СК идет на все остальные виды резиновых изделий для техники (их около 50 тыс.), быта, спорта.



КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ — разновидность химического анализа. Цель его — ответить на вопрос: из каких составных частей состоит анализируемый образец? Например: какие элементы входят в состав *химического соединения* или *сплава*? Или: *ионы* каких *металлов* присутствуют в растворе *солей*? Или: есть ли в смеси газов *углеводороды*? И т. п. Это задача идентификации, т. е. распознавания.

Степень точности качественного анализа зависит от конкретно решаемой задачи. Допустим, нужно очистить какой-то металл от примеси другого. Если примесь составляет 10% или даже 1%, результат качественного анализа очевиден. А если 0,01%? В этом случае его результат определяется, во-первых, потребностями практики и, во-вторых, чувствительностью метода обнаружения примеси.

Потребности практики в осуществлении качественного анализа могут быть различными. Если металл идет на рядовое техническое изделие, то присутствие даже 0,1% примеси здесь роли не играет. Но в случае изготовления, например, особого жаропрочного сплава даже тысячная доля процента легкоплавкой примеси недопустима, и надо располагать методами ее обнаружения.

Если пользуются способом, который фиксирует тысячные доли процента, то качественный анализ покажет, что примесь присутствует. Когда же максимальная чувствительность аналитического метода рассчитана лишь на десятые доли процента, то сотую долю обнаружить нет возможности и будет сделан вывод, что примеси в металле нет.

Средства, методы качественного химического анализа очень разнообразны. Среди них и характерные реакции *ионов* в *растворах*, и *спектральный анализ*, позволяющий обнаружить сразу десятки химических элементов, и метод газовой *хроматографии*.

Качественный анализ расширяет кругозор химика, учит его «понимать» вещество, развивает химическое мышление.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантовая химия — один из важнейших разделов современной теоретической химии, посвященный изучению электронного строения *атомов, молекул*, твердых тел, а также анализу закономерностей химических превращений на микроскопическом (электронно-ядерном) уровне методами квантовой механики.

Квантовая химия по сути является пограничной областью между физикой и *химией*. Однако специалистов по квантовой химии в отличие от физиков, также изучающих атомы, молекулы и твердые тела, в первую очередь интересуют те особенности и детали их строения, которые позволяют объяснить химические свойства этих объектов.

К сожалению, точное решение уравнения Шрёдингера (основного уравнения квантовой механики, см. *Атом*) в аналитическом виде для систем с двумя и более *электронами* неизвестно. Поэтому для описания атомных и молекулярных многоэлектронных систем, а также твердых тел приходится обращаться к тем или иным приближениям. Таких приближенных методов в арсенале современной квантовой химии множество, и в зависимости от характера поставленной задачи и возможностей имеющегося в распоряжении компьютера (а в подавляющем большинстве случаев для решения квантово-химических уравнений ЭВМ необходимы) используют соответствующий расчетный метод.

Однако квантовая химия занимается не только компьютерными расчетами свойств атомов, молекул и твердых тел — их энергий, дипольных моментов, поляризуемостей, карт распределения электронной плотности и т. д. Кроме вычислительных задач специалисты по квантовой химии заняты проблемами интерпретации и обобщением результатов расчетов и экспериментальных физических методов исследования строения вещества (ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопии и т. д.; см. *Спектральный анализ*), а также созданием качественных и полуколичественных моделей.

В ряде случаев информация, получаемая методами квантовой химии, уникальна, например, когда речь идет о таких состояниях, которые не являются спектроскопически наблюдаемыми, скажем, о переходном состоянии в химической кинетике (см. *Кинетика химическая*).

В последнее время внимание исследователей привлечено к описанию движения ядер, особенно в так называемых нежестких молекулах (см. *Молекула*), связи электронных и ядерных движений и т. д. Кроме того, интенсивно развивается изучение биологически важных молекул (квантовая биохимия) (см. *Биохимия, Атом, Молекула, Химическая связь*).

КЕРАМИКА

Керамика — общее название многочисленных материалов, полученных при спекании глин с различными минеральными добавками. Значит, и кирпич — керамика, и кафель, и осколки древнегреческой амфоры — тоже керамика. Правда, самые древние гончарные изделия из глины высушивались на солнце, а не обжигались. Поэтому и разрушались они быстро. Обжиг керамических изделий позволил значительно увеличить их прочность.



Из керамики изготавливают изоляторы для высоковольтных ЛЭП (вверху) и другие изделия, используемые в технике, строительстве, быту и т. д.





Современная посуда из керамики.

Керамическое производство долгое время развивалось по двум направлениям — строительная керамика и керамика для быта (в основном это фаянс и фарфор). Позже появилось третье направление — техническая керамика.

Развитие современного керамического производства привело к тому, что появились новые области применения керамики. На керамической основе делаются некоторые инструментальные материалы. Потребовалось и производство так называемой тонкой керамики для авиации, приборостроения, электротехники, радиотехники.

В качестве сырья для керамического производства используют специальным образом обработанные глины и минеральные добавки. В строительной керамике применяются практически любые глины. Для тонкой керамики используются глины, более однородные по составу. Как сырье применяют и каолины, кварцевый песок, мел, доломит. В смеси специальных составов вводят тальк, глинозем, *оксиды магния, титана* и других элементов.

Процесс изготовления керамики обычно сводится к следующим стадиям: подготовка сырья, приготовление керамической массы, формование изделий, сушка, обжиг. Основное сырье — разнообразные глины. В состав бытовой керамики добавляют кварцевый песок, полевой шпат, измельченный фарфор или фаянс, доломит или мел, иногда красители.

Керамика широко используется в быту и ракетостроении, радиотехнике и металлообработке, медицине, химии, физике...

Изменение состава и структуры керамики позволило получить многочисленные керамические материалы. Одной из главных научных сенсаций конца нашего столетия стало открытие высокотемпературной сверхпроводимости на образцах керамики, составленной из оксидов *меди, бария* и *редкоземельных элементов*.

Керамические материалы переживают сегодня как бы второе рождение. От гончарного круга до тончайшей аппаратуры для исследования микроструктуры и новых авиационных приборов — таков путь развития керамики.

КЕТОНЫ

Кетоны — класс органических соединений, в молекулах которых содержится карбонильная группа $>C{=}O$. В отличие от *альдегидов* в кетонах эта группа соединена не с одним, а с двумя органическими радикалами. Этим объясняется их меньшая реакционная способность по сравнению с альдегидами.

Простейший кетон — ацетон, или диметилкетон:

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

Это бесцветная, легко подвижная жидкость с характерным запахом и температурой кипения 57° С. Хорошо смешивается с водой. Отделить его от воды можно «высаливанием», т. е. добавлением к смеси соли. Ацетон, плотность которого 0,790 г/см^3, образует верхний слой, а солевой раствор — нижний.

Ацетон получают различными способами, в частности дегидрированием изопропилового спирта над металлическим катализатором, т. е. *отщеплением* от спирта водорода:

$$(CH_3)_2C(H)OH \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + H_2$$

Ацетон широко применяется в лабораториях, промышленности и быту как растворитель органических веществ — лаков, красок, клеев и др. Используется в производстве искусственного шелка, кинопленки и т. д., а также для химического синтеза ряда сложных органических соединений.

Кетоны, как ненасыщенные соединения, проявляют химическую активность в реакциях гидрирования и *замещения*. Так, при гидрировании они в присутствии металлических катализаторов присоединяют водород, превращаясь во вторичные спирты:

$$RCOR' + H_2 \rightarrow RCH(OH)R'$$

При взаимодействии с PCl_5 атом кислорода в кетонах замещается на два атома хлора.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКАЯ

Область химической науки, изучающая скорость химических реакций и особенности их протекания, ход химического превращения. При промышленном производстве различных химических продуктов очень

ЯКОБ ХЕНДРИК ВАНТ-ГОФФ (1852—1911)



Голландский химик, один из основателей *стереохимии* и *химической кинетики.*

Интерес к химии, появившийся у Якоба еще в детстве, привел его в юности в лаборатории крупнейших химиков того времени — *А. Кекуле* в Бонне и А. Вюрца в Париже. Вернувшись из Парижа на родину, молодой ученый в сентябре 1874 г. опубликовал на голландском языке небольшую брошюру, в которой были заложены основы новой химической науки — стереохимии, учения о пространственном строении веществ.

В брошюре Вант-Гофф выдвинул следующую гипотезу: четырехвалентный атом углерода в органических соединениях расположен в центре тетраэдра. В вершинах углов этого тетраэдра, образованных валентностями углерода, находятся связанные с углеродом атомы или атомные группы. Если атом углерода соединен с четырьмя различными одновалентными группами, то он называется асимметрическим. В этом случае получаются две зеркальные пространственные структурные формулы изомеров (см. *Изомерия, Стереохимия*). Анализируя на основе этих представлений оптические свойства органических соединений, Вант-Гофф пришел к выводу, что любое соединение, вызывающее в растворе отклонение плоскости поляризации света, имеет в своем составе асимметрический атом углерода. Только в случае рацематов — смесей оптически активных изомеров активностью каждого из них — смесь становится неактивной, хотя в ней присутствуют асимметрические атомы углерода.

В конце 1870-х гг. Вант-Гофф занялся изучением других кардинальных проблем химии. В Амстердамском университете он провел важнейшие исследования по *физической химии.* В 1884 г. была опубликована одна из самых значительных книг в истории химии — «Очерки химической динамики» Я. Вант-Гоффа. В ней была приведена первая общая кинетическая классификация реакций, сформулированы основные положения *химической кинетики* как учения о скоростях реакций.

При активном участии Вант-Гоффа в 1880-е гг. был организован международный «Журнал физической химии».

В 1896 г. Вант-Гофф переехал в Берлин; в Германии он был избран членом Прусской Академии наук и профессором Берлинского университета. В Берлине Вант-Гофф много и плодотворно занимался исследованиями природы и свойств растворов. Изучение свойств разбавленных растворов в конце XIX — начале XX в. способствовало развитию и широкому признанию теории *электролитической диссоциации.*

Авторитет Вант-Гоффа был так велик, а его работы оказали столь большое влияние на развитие различных областей химической науки, что в 1901 г. ученому была присуждена первая Нобелевская премия по химии.

важно знать закономерности протекания реакций во времени, т. е. зависимость их скорости и выхода продуктов от температуры, давления, концентрации реагентов и примесей. Но изучение кинетики реакций нужно не только для того, чтобы наилучшим образом организовать технологический процесс. Оно имеет большое значение и для построения общей теории реакционной способности.

Число известных в природе и технике химических процессов очень велико. Одни из них, например окисление бронзы на воздухе, протекают веками, другие — горение органических веществ — довольно быстро. А вот разложение взрывчатых веществ происходит за миллионные доли секунды. При всем разнообразии химических процессов, а к ним следует отнести и протекающие в живых организмах, в их основе лежат перемещения электронов во внешних «валентных» электронных оболочках атомов. Число различных видов частиц, определяющих принципиальные особенности различных химических реакций, невелико. Это молекулы, атомы, ионы, свободные радикалы и др. Общие теоретические основы химической кинетики базируются на свойствах этих частиц.

Фундамент химической кинетики был заложен более 100 лет назад, в 80-х гг. XIX в. голландским физико-химиком *Я. Вант-Гоффом* и шведским ученым *С. Аррениусом*, открывшими закономерности, связывающие скорости реакций с концентрацией реагентов и температурой. Эти закономерности получили сначала объяснения с помощью молекулярно-кинетической теории газов, а после разработки квантовой механики и статистической физики в 20-е гг. нашего века — с учетом этих физических теорий.

Основополагающими для химической кинетики являются представления о том, что исходные вещества, вступающие в химическую реакцию, чрезвычайно редко непосредственно превращаются в ее продукты. В большинстве случаев реакция проходит ряд последовательных и параллельных стадий, на которых образуются и расходуются промежуточные вещества. Число последовательных стадий может быть очень велико: в цепных реакциях их десятки и сотни тысяч. Время жизни промежуточных веществ весьма разно-

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ МЕНШУТКИН (1842—1907)



Русский химик, член-корреспондент Петербургской Академии наук, первым изучил влияние строения органических соединений на скорости их реакций.

Вся жизнь Меншуткина была связана с Петербургом, а большая часть научной и преподавательской деятельности — с Петербургским университетом. В этом университете он учился, после окончания преподавал аналитическую, а затем и органическую химию, провел свои основные исследования. Н. А. Меншуткин написал учебники по курсам *аналитической* и *органической химии*, а также истории химии. По ним учились многие поколения отечественных химиков, но основным вкладом Н. А. Меншуткина в химию было систематическое изучение структурно-кинетических закономерностей.

Первые шаги кинетики органических реакций тесно связаны с работами Меншуткина (см. *Кинетика химическая*). Начиная с 1877 г. и до 1906 г. он исследовал скорости *этерификации*, омыления, амидирования и других реакций органических соединений. Ученый обнаружил зависимость скоростей этих реакций от строения реагентов: спиртов, органических кислот, эфиров и т. д. Наблюдения Н. А. Меншуткина впоследствии были подтверждены результатами работ таких крупных специалистов по кинетике жидкофазных реакций, как *Я. Вант-Гофф, С. Аррениус*, В. Оствальд. Так впервые наблюдались в широком масштабе структурно-кинетические закономерности, связавшие учение о строении органических соединений с химической кинетикой.

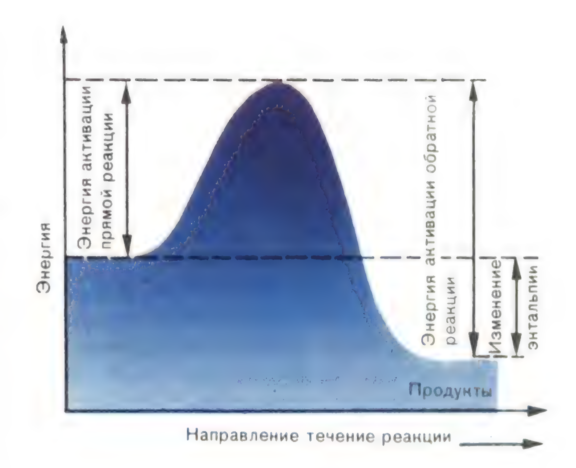
Уже результаты первого цикла работ Меншуткина, в которых он исследовал влияние природы спиртов и кислот на протекание этерификации, позволили, как отмечал *А. М. Бутлеров*, «оценивать в отдельности влияние на ход этерификации каждой присутствующей в составе частицы группы, а следовательно, и, наоборот, судить по этерификационным данным о строении частиц». В дальнейшем Н. А. Меншуткин рассмотрел также влияние циклического строения молекул на скорости их реакций. Все это способствовало развитию кинетики органических реакций, стимулировало введение кинетических методов исследования в практику органической химии.

В 1890 г. Н. А. Меншуткин доказал сильное влияние «индифферентного» органического растворителя (не образующего химического соединения с растворенным в нем органическим веществом) на скорости реакций растворенного соединения. Это наблюдение способствовало дальнейшему совершенствованию представлений о природе *растворов*.

Н. А. Меншуткин активно участвовал в организации Русского химического общества. С 1869 по 1900 г. он был редактором журнала общества, а впоследствии — его вице-президентом и президентом.

образно. Некоторые вполне стабильны, их даже можно выделить из реакционной среды. Это обычно молекулы или комплексы. Другие, например свободные радикалы, существуют доли секунды и практически не могут быть выделены.

По мере того как развивалась химическая кинетика и накапливались знания, в самостоятельные ее разделы выделилось изучение отдельных классов реакций. Так, методы исследования кинетических закономерностей реакций в газовой фазе существенно отличаются от методов, разработанных для реакций, проходящих в жидких конденсированных или твердых средах. Специфика каталитических реакций (см. *Катализ*) оказалась столь велика, что их изучение превратилось в самостоятельную проблему. Кинетика реакций образования и разрушения полимеров также отдельная область науки. На основании данных о механизме и кинетических константах реакции (т. е. значений скорости реакции, величины *энергии активации* и др.) стало возможно предсказывать структуру образующихся макромолекул. Важную роль химическая кинетика играет при изучении процессов горения и взрыва, скорость протекания которых очень велика. С 40-х гг. XX в. методы химической кинетики начали использоваться и в биологии, что привело, в частности, к созданию научных основ получения лекарственных препаратов.



На рисунке к этой статье схематически показано изменение энергии, сопровождающее любую химическую реакцию. Для того чтобы при столкновении реагирующих частиц произошло химическое взаимодействие, они должны пройти промежуточное состоя-

НИКОЛАЙ МАРКОВИЧ ЭМАНУЭЛЬ (1915—1984)



Советский физико-химик, академик, Герой Социалистического Труда.

С 1937 г. и до конца жизни деятельность Н. М. Эмануэля была связана с работой в Институте химической физики, куда его пригласил *Н. Н. Семенов* для выполнения дипломной работы на выпускном курсе Ленинградского политехнического института. Семенов был и руководителем кандидатской диссертации Эмануэля, где были изучены кинетические закономерности вырожденно-разветвленных реакций (на примере окисления сероводорода).

В дальнейшем изучение *цепных* разветвленных *реакций* окисления стало важным направлением научной работы Н. М. Эмануэля: окисление сероводорода, альдегидов. При изучении таких медленных цепных процессов Н. М. Эмануэль наметил пути разработки высокоэффективной технологии газофазного окисления с помощью каталитических превращений для получения важных органических веществ: уксусной кислоты при окислении этана, ацетона при окислении пропана и др. Оказалось, что для наиболее эффективного проведения сложной реакции нужно менять ее условия во время процесса (температура, давление, катализатор, ингибитор и др.).

Для проверки этих положений Эмануэль с сотрудниками в 1950—1980-х гг. проводили систематическое изучение окисления *углеводородов* в жидкой фазе В результате была создана общая теория жидкофазного окисления органических веществ, включающая различные типы реакций зарождения, разветвления, продолжения и обрыва цепей. На основе этой теории Эмануэлем с сотрудниками были созданы представления о старении и стабилизации *полимеров*, а также конкретные методы решения важной практической проблемы — борьбы с разрушением полимерных материалов.

Изучение процессов старения полимеров помогло Н. М. Эмануэлю в поисках *ингибиторов* нежелательных для жизнедеятельности организма процессов, в первую очередь развития злокачественных опухолей. Для защиты от радиоактивных излучений и создания противоопухолевых препаратов Н. М. Эмануэль предложил слаботоксичные ингибиторы радикальных процессов.

Заслуги Н. М Эмануэля в развитии химической науки и преподавания химической кинетики в высших учебных заведениях были высоко оценены. Он был лауреатом Ленинской и Государственной премий, председателем Национального комитета советских химиков, иностранным членом Нью-Йоркской и шведской Королевской академий наук, Академии наук ГДР, долгое время руководил работой Международного союза теоретической и прикладной химии.

ние, характеризующееся максимумом потенциальной энергии.

Оно получило название переходного состояния, или активированного комплекса.

Для образования активированного комплекса молекулы исходных реагентов должны обладать энергией активации. Из схемы видно, что для обратной реакции (см. *Обратимые реакции*) молекулы продукта накапливают энергию активации обратной реакции. Разность энергий активации обратной и прямой реакций равна изменению энтальпий исходных реагентов и продуктов (см. *Термодинамика химическая*).

До настоящего времени кинетические расчеты делают на основе экспериментально найденных значений кинетических констант. Однако принципиально возможно произвести такие расчеты, исходя непосредственно из свойств реагирующих молекул. Этим занимается раздел химической кинетики, носящий название теории абсолютных скоростей реакции.

КИСЛОРОД

Кислород (лат. Oxygenium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 8, атомная масса 15,999.



Молекула кислорода двухатомна O_2. Известно также аллотропическое видоизменение кислорода — озон O_3, синего цвета, нестойкий токсичный газ, сильнейший окислитель.



ДЖОЗЕФ ПРИСТЛИ (1733—1804)

Английский ученый, один из создателей химии газов; в числе первых получил *кислород* и некоторые другие газообразные вещества.

Пристли приступил к занятиям химией в 34 года. К этому времени он был известен у себя на родине как филолог, философ, автор трудов по ораторскому искусству, преподаватель математики и физики. В 1767 г. он написал книгу «История и современное состояние электричества». Успех этой книги был столь велик, что вскоре после ее выхода в свет Пристли стал членом Лондонского королевского общества — академии наук страны.

Человек, наделенный столь разнообразными талантами, быстро достиг замечательных успехов и при проведении химических исследований. В 1767 г. он начал изучать состав и свойства «связанного воздуха» (так называли в то время углекислый газ). Вскоре ученый уже смог получить этот газ в чистом виде. Растворив его в воде, Пристли впервые приготовил газированную воду, прекрасно утоляющую жажду.

В 1771 г., продолжая изучение «связанного воздуха», Пристли обнаружил, что в присутствии зеленых веток этот газ после пребывания на свету становится пригодным для горения и дыхания. Классический опыт Пристли, во время которого умирающие мыши оживали после внесения под стеклянный колпак зеленых веток, ученые смогли объяснить лишь после создания учения о *фотосинтезе*.

Самое замечательное свое открытие Пристли сделал 1 августа 1774 г.: нагревая красный оксид ртути в солнечных лучах, сфокусированных двояковыпуклой линзой, он получил новый газ — *кислород*. Собрав этот газ над ртутью, ученый стал вносить в него слабо горящую свечу, тлеющую лучину и нагретую железную проволоку. Свеча ярко загоралась, лучина вспыхивала, проволока начинала светиться. Но истинную природу кислорода и его роль в химических реакциях смог объяснить лишь французский ученый *А. Л. Лавуазье*. Пристли до конца дней придерживался теории флогистона, и вершиной своей деятельности он считал работу «Теория флогистона доказана и состав воды опровергнут», опубликованную в 1800 г.

Наиболее важными для развития химии были исследования Пристли химических свойств газов. Классические работы ученого по химии газов («пневматической химии») были опубликованы в его трехтомном труде «Опыты и наблюдения над различными видами воздуха» с 1775 по 1777 г. Заменив в приемнике аппарата для собирания газов воду ртутью, Пристли сумел выделить и исследовать газообразные вещества, которые ранее растворялись в воде. Ими оказались хлороводород, оксиды азота (I, II), аммиак, сернистый газ. Пристли также более подробно изучил свойства открытых ранее *водорода* и *азота*, первым смог получить в чистом виде некоторые газообразные соединения, в том числе диоксид углерода.

Кислород открыли одновременно и независимо друг от друга два известнейших химика XVIII в.— англичанин *Дж. Пристли* и швед *К. Шееле*. Шееле получил кислород раньше, чем Пристли, но результаты опытов Пристли, обнаружившего газ при нагревании красного оксида ртути HgO в 1774 г., стали известны ученым сразу же, а труды Шееле — лишь в 1777 г. Однако Пристли и Шееле, открыв «огненный», или «дефлогистированный», воздух, остались приверженцами флогистонной теории (см. *Химия*). Оба они, как писал позже Ф. Энгельс в «Диалектике природы», так и не узнали, «что оказалось у них в руках. Элемент, которому суждено было революционизировать химию, пропадал в их руках бесплодно... Собственно открывшим кислород поэтому остается Лавуазье, а не те двое, которые только описали кислород, даже не догадываясь, что они описывают».

В 1777 г. *А. Лавуазье* объяснил процессы дыхания и *горения* как взаимодействие веществ с окислителем — кислородом, и надобность в теории флогистона отпала. Название элемента — оксигениум (рождающий кислоты) — дал Лавуазье. Позже выяснилось, что не все *кислоты* содержат кислород (например, соляная кислота), но менять название элемента не стали.

Кислород оказался самым распространенным на Земле элементом. Если во Вселенной преобладает *водород*, а в земной атмосфере — *азот* (кислорода в атмосфере около 21% по объему), то в литосфере — земной коре и верхнем слое мантии — связанный кислород. Он входит в состав большинства горных пород и более чем 1000 минералов. Большинство *химических элементов* существуют в природе в виде кислородсодержащих соединений. Кислород составляет 47% массы твердой оболочки Земли, еще больше его в гидросфере — водной оболочке нашей планеты — почти 86% по массе.

Кислород — газ без цвета и запаха ($t_{кип} = -182{,}9°$ C, $t_{пл} = -218{,}7°$ C), элемент химически активный. Он образует соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. С *золотом, платиновыми металлами, галогенами*, тяжелыми инертными газами кислород непосредственно не реагирует, их кислородные соединения получают косвенным путем. Реакции соединения с кислородом — реакции окисления — почти всегда сопровождаются вы-

КАРЛ ВИЛЬГЕЛЬМ ШЕЕЛЕ (1742—1786)



Шведский химик, первооткрыватель множества органических и неорганических веществ.

По профессии Шееле был фармацевтом. Современников он поражал мастерским проведением химических опытов. Говорили, что у этого аптекаря золотые руки, он не может дотронуться до какого-либо вещества, чтобы не сделать открытия. Шееле удавалось получать многочисленные новые вещества, хотя работал он с очень примитивными лабораторными приборами. Используя самодельные устройства из колб, реторт, бутылок, бычьих пузырей, Шееле сумел впервые получить такие вещества, как перманганат калия, этиловый эфир, бензойная кислота, глицерин, описал свойства этиловых эфиров, азотной, соляной, уксусной кислот, серного ангидрида. Он открыл многие неорганические кислоты: фтористоводородную (плавиковую), синильную, фосфорную, мышьяковую; впервые выделил органические кислоты: винную, лимонную, яблочную, щавелевую и др.

В 1772 г. Шееле впервые в истории сумел получить в лаборатории чистый *кислород*, названный им «огненным воздухом». Однако первооткрывателем кислорода считают *Дж. Пристли* (1774), так как результаты работ Шееле были опубликованы лишь в 1777 г. в книге «Химический трактат о воздухе и огне». В этой книге были также приведены результаты многочисленных анализов воздуха, проведенных Шееле в 60—70-х гг. XVIII в. Кроме кислорода Шееле обнаружил элементы, впоследствии названные *хлором* и *марганцем*, впервые получил оксид *бария*, триоксиды *вольфрама* и *молибдена*, сероводород и другие соединения *серы, фтора, фосфора*. Почти все элементы, известные химикам в XVIII в., были изучены Шееле.

Он впервые обратил внимание на то, что *железо, медь* и *ртуть* имеют переменную валентность. Это наблюдение получило объяснение значительно позже (см. *Валентность, Степень окисления*).

В возрасте 32 лет Шееле был избран членом шведской Королевской Академии наук, его исследования получили признание химиков разных стран. Скромного фармацевта приглашали заведовать кафедрами химии в знаменитые университеты. Шееле отказался от заманчивых предложений. Ведь работа в аптеке облегчала страдания людей и позволяла проводить любимые опыты. Им он отдавал все свободное время, и тогда, по словам ученого, ему становилось так радостно, что «сердце смеялось».

На одной из площадей Стокгольма стоит старинная лабораторная печь. Около нее застыла фигура химика: в правой руке щипцы с исследуемым образцом минерала. Это памятник Шееле, раскрывшему много тайн природы.



Кислород — самый распространенный элемент на Земле. Связанный кислород составляет около 6/7 массы водной оболочки Земли — гидросферы (86% по массе), почти половину литосферы (47% по массе), и только в атмосфере, где кислород находится в свободном состоянии, он занимает второе место (21% по массе), после азота. Кислород входит в состав силикатов, кварца, оксидов железа, карбонатов, сульфатов и других минералов. В живых организмах в среднем около 70% кислорода.
Вся масса свободного кислорода Земли возникла и сохраняется благодаря жизнедеятельности зеленых растений суши и Мирового океана, выделяющих кислород в процессе фотосинтеза.
Исключительно велика роль кислорода в процессах дыхания.
Кислород находит широкое применение в технике и промышленности

делением тепла, иногда — света.

Свободный кислород на Земле образуется благодаря процессам *фотосинтеза.*

Кислород необходим для дыхания, окисление кислородом органических веществ пищи — энергетическая основа жизнедеятельности. Этот элемент входит и в состав подавляющего большинства жизненно важных органических и неорганических соединений. Достаточно назвать *воду, белки, углеводы, жиры,* костную ткань.

Кислород участвует не только в биохимических (физиологических), но и в геохимических процессах.

Он способствует миграции элементов, образованию месторождений полезных ископаемых. В природе кислород совершает круговорот, на ход которого в последнее время оказывает неблагоприятное влияние производственная деятельность человека. В наши дни в атмосферу Земли все больше попадает оксида углерода (IV) — CO_2. Однако масштабы вмешательства человека по сравнению с планетарными процессами относительно невелики: извержение одного, даже не самого крупного, вулкана выбрасывает в атмосферу больше углекислого газа, чем все тепловые электростанции мира за год. Тем не менее необходимо заботиться о сохранении чистоты атмосферы.

Для практических целей кислород получают из воздуха, где он смешан, но химически не связан с другими газами. В нашей стране, как и в ряде других стран, существует целая отрасль промышленности, занятая производством кислорода. Промышленность, прежде всего металлургия и химия, стала получать газообразный кислород в нужном количестве.

Кислородное дутье намного повысило производительность металлургических печей и помогло улучшить качество выплавляемого металла. Нужен кислород и для производства многих химических продуктов. С окисления кислородом *серы* (связанной или самородной) начинается производство одного из самых важных химических продуктов — серной кислоты. Правда, в большинстве окислительных процессов, как и в природе, обычно используется «разбавленный» кислород воздуха.

Роль окислителя — главная роль кислорода на нашей планете. Жидкий кислород применяют как окислитель в реактивных двигателях (в жидкость светло-голубого цвета кислород превращается при —193° С). Окисление (горение) полезных ископаемых — основа нынешней теплоэнергетики.

КИСЛОТЫ

Кислоты — обширный класс сложных неорганических и органических веществ, способных в водных средах диссоциировать (распадаться) с образованием положительно заряженных ионов водорода H^+ (см. *Электролитическая диссоциация*). Именно им кислоты обязаны кислым вкусом и самим названием. Однако целый ряд веществ обладает кислотными свойствами; допустим, изменяет окраску индикаторов, хотя и не содержит ионов H^+. Поэтому в 1920-х гг. Г. Льюис предложил более общее определение кислот, как любых соединений, способных присоединяться к веществам, содержащим свободную неподеленную пару электронов.

Эта теория объясняет кислотные свойства многих соединений, например галогенидов металлов, получивших название кислот Льюиса, или апротонных кислот. К ним относятся трехфтористый бор, пятифтористая сурьма, треххлористый алюминий, четыреххлористый титан и др. Апротонные кислоты нашли широкое применение в химической промышленности как эффективные катализаторы многих промышленных реакций.

Среди обычных протонных кислот различают сильные и слабые, в зависимости от степени диссоциации молекул на ионы в растворе. Сильные кислоты диссоциируют практически нацело, и концентрация протонов в этом случае близка к концентрации самой кислоты. У слабых кислот, например угольной, только небольшая часть молекул диссоциирует на ионы, т. е. концентрация протонов в растворе невелика. Ее можно определить по окраске индикатора (кислотные индикаторы: лакмус, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.), по расходу щелочи на нейтрализацию кислоты, а также с помощью специального прибора pH-метра (читается, „пэ-аш-метр").

Выражение pH введено в химию для удобства оценки кислотности растворов. Это десятичный логарифм концентрации протонов, взятый с обратным знаком. В дистиллированной воде концентрация протонов и анионов OH^- равна $1 \cdot 10^{-7}$, а pH7.

КЛЕИ

Вязкая масса резинового клея, текучий раствор «жидкого стекла», твердые плитки столярного клея, сыпучий порошок карбамидной смолы — что между ними общего? То, что все они способны образовывать прочную тончайшую пленку между соприкасающимися поверхностями двух кусков одинаковых или различных материалов. При этом пленка не только обладает достаточной прочностью (когезией, от латинского «кохезус» — «связанный», «сцепленный»), но и прочно прилипает к склеиваемым материалам (это называется адгезией — от латинского «адхезио» — «прилипание»).

Природа когезии понятна — это то же самое, что прочность любого вещества, основанная на взаимном притяжении атомов и молекул друг к другу. С адгезией дело сложнее: до сих пор среди ученых идут споры, объясняется она межмолекулярным притяжением, электростатическим взаимодействием или образованием химических связей между молекулами клеевого слоя и склеиваемого материала. По-видимому, у разных клеев на разных материалах действуют преимущественно те или иные механизмы адгезии, тем более что клеев сейчас известно тысячи, а склеиваемым материалам нет числа: *металлы* и *сплавы*, древесина, пластмассы, *керамика*, бумага, ткани и т. д. Надежно соединить детали из разных, зачастую совсем разнородных материалов — сложная техническая задача, и во многих случаях решить ее можно только с помощью клея, специально подобрав не только его состав, но и способ склеивания.

По составу (в соответствии с химической природой их основного компонента) принято подразделять клеи на неорганические (жидкие стекла), органические (природные и синтетические *полимеры*) и элементоорганические (кремний-, бор-, металлоорганические полимеры). По способу применения различают жидкие клеи (*растворы*, *суспензии* или жидкие *мономеры*) и твердые клеи (пленки, порошки, прутки). Жидкий клей разливают по склеиваемой поверхности так, чтобы он равномерно по ней растекся и всю ее смочил, иногда дают ему немного подсохнуть, а затем складывают склеиваемые поверхности и плотно прижимают их друг к другу. Обычно жидкие клеи используют для соединения изделий из пористых материалов (древесина, бумага, ткани и т. п.), чтобы остатки растворителя могли удалиться из клеевого слоя диффузией через материал. Если же материал плотный и диффузия затруднительна, то в качестве клея используют мономеры, которые превращаются в полимеры на месте, или сразу берут термопластичный полимер, расплавляют его предварительно или наносят на горячие поверхности. После склеивания и отвердения полимера получают твердую прочную клеевую пленку. Эта пленка может обеспечить передачу статических и динамических нагрузок от одной части склеенного изделия к другой, в интервале температур, в котором сохраняется адгезионная и когезионная прочность основного компонента клея.

В наши дни изобретено и испытано так много разных клеев, что они используются буквально во всех областях народного хозяйства.

КОБАЛЬТ

Кобальт (лат. Cobaltum) — химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 27, атомная масса 58,933.



Этот тяжелый, серебристый, с розоватым оттенком металл (плотность 8,90 г/см^3, $t_{пл}=1493°$ C, $t_{кип}=3100°$ C) получил свое наименование от названия мифических средневековых рудокопов и металлургов. Руды, похожие на серебряные, не давали серебра; более того, при обжиге таких руд выделялся ядовитый дым. Вот в этой-то руде и был обнаружен шведским ученым Г. Брандтом в 1735 г. новый химический элемент — кобальт.

Брандт установил, что из этого металла можно приготовить красивую синюю краску для стекла. Краски на основе оксида кобальта широко применяют до сих пор. Впрочем, синие стекла и эмали были известны и до Брандта: в гробнице египетского фараона Тутанхамона найдены предметы из синего стекла, в том числе один, окрашенный не медью, а кобальтом.

Кобальт — элемент достаточно редкий, $1{,}8 \cdot 10^{-3}$% от массы земной коры. В природе чаще всего он встречается в соединениях с *серой* и *мышьяком*. Важнейшие минералы — кобальтовый колчедан $(Fe, Co)S_2$, кобальтовый блеск (кобальтин) $CoAsS$, скуттерудит $CoAs_3$, карролит $CuCo_2S_4$.

По химическим свойствам кобальт похож на *железо*, но он менее активен. При обычной температуре воздух и вода на металл не действуют. При нагревании кобальт взаимодействует с *неметаллами* (кроме *азота*), а при обычной температуре — с *галогенами* (кроме *фтора*). В разбавленных *кислотах* кобальт растворяется медленно. Концентрированная азотная кислота пассивирует кобальт.

Более 3/4 выплавляемого в наши дни кобальта идет на производство специальных сталей и *сплавов*.

В *металлургию* кобальт пришел не сразу. Еще в начале XX в. он считался бесперспективным для этой отрасли. *Сталь* с добавками кобальта оказывалась хрупкой и плохо закалялась. Лишь когда кобальт начали вводить в сталь вместе с *хромом*, проявились достоинства кобальта как легирующей добавки. Кобальт придает стали износоустойчивость и твердость. Он стал важной составной частью инструментальных быстрорежущих сталей. Широко применяются и жаропрочные *сплавы* на кобальтовой основе, необходимые оборонной и ракетной технике. Важны также кобальтовые сплавы с особыми магнитными свойствами. Кобальт — ферромагнетик; ферромагнитны и многие его сплавы. Прекрасным материалом для сильных постоянных магнитов оказались *интерметаллические соединения* кобальта с самарием $SmCo_5$ и некоторыми другими редкоземельными металлами (см. *Редкоземельные элементы*).

Кобальт входит в число жизненно важных элементов, на его долю приходится 4,5% массы известного витамина B_{12}.

КОКС И КОКСОВАНИЕ

Кокс — серое, чуть серебристое, пористое и очень твердое вещество, более чем на 96% состоящее из *углерода* и получаемое при нагревании различных топлив без доступа воздуха до 950—1050° C. Процесс получения кокса в результате переработки природных топлив называется коксованием.

Кокс применяют для изготовления электродов, для *фильтрования* жидкостей и, самое главное, для восстановления *железа* из железных руд и концентратов в доменном процессе выплавки *чугуна*. В доменной печи кокс сгорает и образуется оксид углерода (IV):

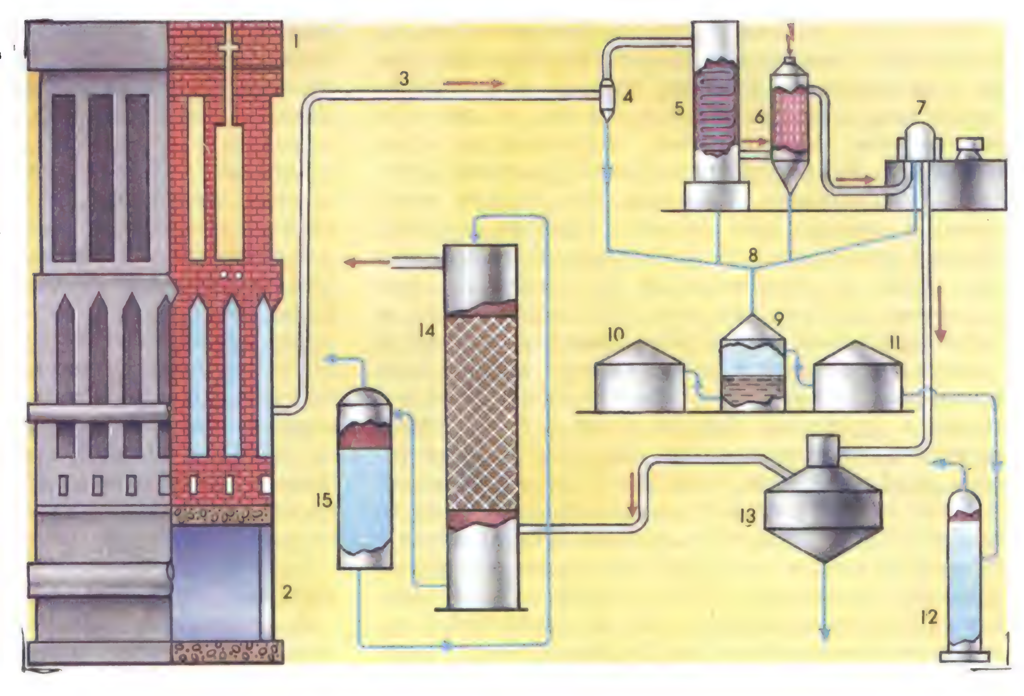


Схема коксования: *1* — коксовая батарея; *2* — сборный канал продуктов горения; *3* — газопровод; *4* — отделитель конденсата; *5* — газовый холодильник; *6* — электрофильтр; *7* — газодувка; *8* — трубопровод для отвода конденсата; *9* — отстойник; *10* — хранилище смолы; *11* — хранилище аммиачной воды; *12* — аммиачная колонна; *13* — сатуратор; *14* — бензольный скрубер; *15* — бензольная колонна.

$$C + O_2 = CO_2 + Q,$$

который взаимодействует с раскаленным коксом с образованием оксида углерода (II):

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO - Q$$

Оксид углерода (II) и является восстановителем железа, причем сначала из оксида железа (III) образуется оксид железа (II, III), затем оксид железа (II) и, наконец, железо:

$$3Fe_2O_3 + CO \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + CO_2 + Q$$
$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3FeO + CO_2 - Q$$
$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2 + Q$$

В результате доменного процесса получают жидкий чугун — сплав железа с примесями, содержащимися в железной руде и каменноугольном коксе,— углеродом, кремнием, марганцем, фосфором и серой (см. *Чугун*).

Коксование возникло в XVIII в., когда истребление лесов для получения древесного угля, использовавшегося при выплавке железа, стало угрожающим и потребовалось заменить этот уголь другим топливом. В 1735 г. в Англии была проведена первая доменная плавка на коксе.

В наше время 10% добываемого в мире каменного угля превращают в кокс. Коксование проводят в камерах коксовой печи, обогреваемых снаружи горящим газом. При повышении температуры в каменном угле происходят разнообразные процессы. При 250° С из него испаряется влага, выделяются CO и CO_2; при 350° С уголь размягчается, переходит в тестообразное, пластическое состояние, из него выделяются *углеводороды* — газообразные и низкокипящие, а также азотистые и фосфористые соединения. Тяжелые углистые остатки спекаются при 500° С, давая полукокс. А при 700° С и выше полукокс теряет остаточные летучие вещества, главным образом водород, и превращается в кокс.

Все летучие продукты поступают в газосборник, а оставшийся раскаленный кокс выталкивают в так называемый тушильный вагон, где его охлаждают (тушат) водой или инертным газом. Летучие вещества при конденсации образуют аммиачную воду и смолу. Часть неконденсирующегося газа используют для нагрева угля в камерах печи; остаток газа, аммиачная вода и смола идут на переработку. Из них получают разнообразные неорганические и органические (главным образом, ароматические) соединения. Из 1 т каменного угля получают примерно 800 кг кокса, 150 кг газа и 50 кг прочих продуктов.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задача этого исследования — определить количество и концентрацию тех составных частей, из которых состоят вещества или материалы.

Агрохимик измеряет кислотность почвы, чтобы найти лучший способ внесения удобрений. Лаборант в поликлинике определяет концентрацию сахара в крови пациента. Аналитик горнорудного предприятия постоянно следит за содержанием металла в руде. Ученый исследует химический состав лунного грунта, доставленного на Землю. Во всех этих случаях проводится количественный анализ.

Для анализа применяют различные методы, напри-

мер фотометрические. В этом случае определяют степень поглощения света веществом. Чем интенсивнее окраска, тем выше концентрация окрашенного соединения. Имеется и множество других методов, основанных на иных принципах.

Важный показатель анализа — его чувствительность. Это минимальное количество или концентрация, которые можно определить с допустимой ошибкой.

Общее положение проводить анализ быстро подчас становится необходимостью. Допустим, по транспортеру непрерывным потоком идет добываемая руда. В какой-то момент содержание ценного металла в ней может резко уменьшиться, пойдет почти пустая порода. Как узнать об этом? Вот здесь-то и нужен быстрый, а точнее сказать, практически непрерывный анализ руд. И это делается успешно.

Или другой пример. Перед нами сплав с ничтожно малыми, видимыми только при увеличении включениями. Эти включения изменяют качество сплава, поэтому нужно знать их состав. Чтобы провести такое исследование, необходимо разработать приемы для подобного рода «локального» анализа. В их числе электронно-зондовый метод: в точку «стреляют» пучком электронов; возникающее при этом рентгеновское излучение несет сведения о составе бомбардируемого участка образца.

Для количественного химического анализа используют разнообразные приборы, иногда очень сложные. При анализе смесей органических соединений, например *углеводородов*, применяют газовый хроматограф (см. *Хроматография*). Он объединяет устройство для разделения смесей на отдельные компоненты (хроматографическая колонка) и приспособление для определения количества каждого компонента (детектор). Так, запах кофе с помощью газового хроматографа сумели разделить на 240 составных частей и определить количество каждого из этих компонентов.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидная химия — наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных дисперсных систем (см. *Гетерогенные и гомогенные системы*) и некоторых высокомолекулярных продуктов, а также *поверхностные явления* — физико-химические процессы, протекающие на границе раздела *фаз*.

Дисперсные системы, являющиеся основным объектом изучения коллоидной химии, состоят из двух или большего числа фаз. В дисперсной системе, по крайней мере, одна из фаз — дисперсная фаза — распределена в виде мелких частиц в другой, сплошной фазе — дисперсионной среде. Дисперсные системы по размерам частиц делятся на грубодисперсные и высокодисперсные, или коллоидные, системы. В грубодисперсных системах частицы имеют размер от 10^{-4} см и выше, в коллоидных — от 10^{-4}—10^{-5} до 10^{-7} см.



ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ РЕБИНДЕР (1898—1972)

Советский ученый, академик, Герой Социалистического Труда, лауреат Государственной премии СССР.

В 1924 г. П. А. Ребиндер окончил физико-математический факультет Московского университета. Свою научную деятельность он посвятил исследованиям в области *коллоидной химии*. В 1935 г. Ребиндер возглавил отдел дисперсных систем Коллоидо-электрохимического института (в дальнейшем Института физической химии) АН СССР. С 1942 г. в течение 30 лет ученый заведовал кафедрой коллоидной химии МГУ.

Первые исследования П. А. Ребиндера были посвящены физико-химическим основам *поверхностных явлений*, адсорбции из растворов (см *Сорбционные процессы*), смачиванию, стабилизации дисперсных систем, моющему действию и другим вопросам *коллоидной химии*. В 1928 г. Ребиндер открыл эффект адсорбционного понижения прочности твердых тел. При дальнейшем изучении этого эффекта обнаружилось, что механические свойства, и прежде всего прочность твердых тел, зависят от окружающей среды.

П. А. Ребиндер исследовал одну из центральных проблем коллоидной химии — устойчивость дисперсных систем: суспензий и эмульсий, ввел количественный критерий — термодинамическую устойчивость дисперсных систем. Он изучил механизм и кинетику формирования структур различной природы в дисперсных системах.

Работы Ребиндера по коллоидной химии помогли решить многие важные проблемы производства. Он разработал способы упрочнения грунтов, предложил методы улучшения качества глинистых растворов, применяемых при бурении скважин на нефть, указал путь увеличения нефтедобычи из нефтеносных пластов, разработал основы теории твердения цементов и внес усовершенствования в различные другие технологические процессы.

Под руководством П. А. Ребиндера была выполнена огромная работа в новой, основанной им области — физико-химической механике.

По агрегатному состоянию дисперсионной среды различают газодисперсные системы — *аэрозоли*, пыль; жидкодисперсные — *золи, суспензии*, эмульсии, пены; твердодисперсные — стеклообразные или кристаллические тела с включениями мельчайших твердых частиц, капель жидкости или пузырьков газа.

Коллоидные растворы образуют *клеи*, крахмал, *белки*, многие *полимеры*. Коллоидные частицы не оседают даже при длительном хранении из-за непрерывных соударений частиц с молекулами растворителя за счет теплового движения. Они не слипаются и при ударении друг с другом из-за наличия одноименных поверхностных электрических зарядов.

Коагуляция — явление слипания коллоидных частичек в частицы более крупного размера — происходит при нейтрализации зарядов этих частичек, когда в коллоидный раствор добавляют электролит (см. *Электролиты*). При этом раствор превращается в суспензию. Некоторые органические коллоиды коагулируют при нагревании (клей, яичный белок) или изменении концентрации *ионов* водорода (*водородного показателя*, см.) в растворе.

Основы коллоидной химии были заложены в 1860-х гг. английским химиком Т. Грэмом. В 1861 г. он ввел понятие о «коллоидах» (от греческого слова «колла» — «клей») и «кристаллоидах», а в 1864 г. предложил термины «золь» и «гель».

Первоначально под коллоидами понимали особую группу веществ, которые в растворе диффундируют очень медленно и не проходят через полупроницаемые перегородки, например пергамент. Однако в начале XX в. было доказано, что в виде коллоида может быть получено любое вещество и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии вещества. Это состояние является универсальным, поскольку при соответствующих условиях в него может перейти практически любое твердое тело или жидкость. Многие минералы, природные воды, вирусы, мышечные и нервные клетки, кровь — все это коллоидные системы. Установлена связь между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием. Историю развития жизни на Земле одновременно можно считать и историей эволюции коллоидного состояния вещества.

Для изучения коллоидных систем созданы специальные методы: ультрацентрифугирование, ультрафильтрация, диализ и электродиализ, электроосмос, электрофорез и др.

Нет ни одной отрасли практики, где не приносило бы реальной пользы знание закономерностей коллоидов. Они помогают бурить горные породы и обрабатывать особо твердые *сплавы*, способствуют выбору наиболее рациональных путей использования *поверхностно-активных веществ*.

Коллоидную химию интересуют такие, казалось бы, разнородные явления, как самопроизвольное образование или разрушение эмульсий, флотация, застудневание жидких дисперсных систем, образование оползней и плывунов. От коллоидно-химических свойств исходных материалов зависит качество цемента, фарфора, красок, синтетических волокон. Наряду с *биохимией* коллоидная химия составляет фундамент учения о биологических структурах.

Принципы коагуляции широко используют при очистке сточных вод промышленных предприятий, особенно в производствах органического синтеза.

КОЛОРИМЕТРИЯ

Колориметрия (в переводе с латинского — «измерение цвета») — в *аналитической химии* метод *количественного анализа*, основанный на определении концентрации вещества по интенсивности окраски *растворов*.

Для тех, кто работает с растворами, очень важно уметь быстро определять концентрацию растворенного вещества. Проще всего эта задача решается, когда исследуемое вещество окрашено: чем больше его в растворе, тем интенсивнее окраска. Нужно взять испытуемый раствор и сравнить его окраску с другим, эталонным раствором того же вещества известной концентрации. Пользуясь набором эталонных растворов, легко подобрать такой, который имеет подобную интенсивность окраски и, следовательно, ту же концентрацию вещества в растворе.

Для сравнения концентрации испытуемого и эталонного растворов они должны быть налиты в сосуды равной толщины. Так и устроен простейший из колориметров (приборов для измерения окраски растворов) — визуальный. С помощью фотоэлектрических колориметров концентрация определяется путем измерения количества света, поглощенного раствором. Степень поглощения света раствором, или его оптическая плотность, прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Состав и строение координационных соединений не укладываются в рамки обычной теории валентностей (см. *Валентность*). Основу *теории химического строения* составляет понятие *химической связи*, которая образуется *электронами* от каждого из связанных *атомов*. Но, оказывается, существуют соединения (и их очень много), где два соседних атома связаны парой электронов, ранее принадлежавших одному атому. Такая связь называется донорно-акцепторной или координационной. Так построены соли аммония NH_4^+, ферроцианида $[Fe(CN)_6]^{3-}$, практически все кристаллогидраты и

карбонилы тяжелых металлов, например, в частности, карбонил железа $Fe(CO)_5$.

По мере развития химии, открытия и изучения все новых и новых соединений ученые все чаще стали сталкиваться с координационными соединениями. Для объяснения их строения и свойств в 1893 г. швейцарским химиком *А. Вернером* была разработана координационная теория, в основу которой легли положения *стереохимии* и теории *электролитической диссоциации*. По Вернеру, комплексные, или координационные, соединения построены следующим образом: в центре молекулы находится один *атом* или *ион металла*. Вокруг него расположены атомы и их группы, связанные с центральным атомом координационными связями. Эти атомы и группы называются лигандами. Типичные лиганды — анионы кислот (кислотные остатки) и некоторые нейтральные молекулы (обычно небольшого размера, содержащие атомы кислорода, азота, фосфора, серы и др.). Наиболее распространенные лиганды в комплексных соединениях — вода, аммиак, оксид углерода (II). Общее число молекул или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом, называется координационным числом. Известны молекулы с координационными числами от 1 до 12 (чаще всего встречаются 4 и 6). Лиганды вместе с центральным атомом образуют внутреннюю сферу комплекса. Известны координационные соединения, состоящие только из внутренней сферы, например карбонилы железа, никеля, хрома. Но в большинстве случаев вокруг внутренней сферы образуется еще и внешняя — из ионов, не связанных непосредственно с центральным атомом или ионом. Эти ионы обычно располагаются по вершинам правильных многогранников вокруг внутренней сферы и во многих химических реакциях участвуют различным образом: внутренняя сфера — как один многозарядный ион, внешняя сфера — как обычные ионы. Простейший пример такого координационного соединения — ферроцианид калия, который диссоциирует (распадается) в водном растворе по уравнению:

$$K_3Fe(CN)_6 \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

АЛЬФРЕД ВЕРНЕР (1866—1919)



Швейцарский химик-неорганик, создатель координационной теории строения соединений.

В 1893 г. немецкий «Журнал неорганической химии» опубликовал статью А. Вернера «О строении неорганических соединений», в которой он выдвинул теорию, позволившую объяснить особенности строения значительного класса веществ — *координационных*, или комплексных, *соединений*.

К началу 90-х гг. XIX в. был накоплен большой экспериментальный материал по химии координационных соединений кобальта, платины, хрома, иридия, железа и других *металлов*.

Вернер распространил стереохимические представления (см. *Стереохимия*) на область комплексных соединений. Созданная им координационная теория позволила представить пространственное строение этих соединений. Ученый предположил, что комплексные соединения с координационным числом 6 имеют пространственное строение октаэдра, а с координационным числом 4 — плоского квадрата.

В 1911 г. А. Вернер обнаружил предсказанные ранее оптически активные неорганические изомеры — соединения кобальта, хрома, железа. Это было крупным успехом координационной теории. Оптическая активность перестала быть специфическим свойством молекул с асимметрическим атомом углерода (см. *Стереохимия*).

Вернер составил грандиозную программу изучения нового класса соединений и сумел силами своей научной школы заложить основу химии координационных соединений. Работы Вернера наметили пути дальнейшего развития *неорганической химии* и выявили общность в эволюции представлений о структуре и свойствах органических и неорганических веществ.

На основе координационной теории в наши дни объясняется химическое строение таких важных веществ, как *хлорофилл, гемоглобин, лаки, ферменты*.

Научные интересы Вернера не ограничивались разработкой проблем химии *координационных соединений*. В 1905 г. он предложил близкий к современному вариант длиннопериодной системы химических элементов (см. *Периодическая система химических элементов*), а в 1907 г. разработал новую теорию *кислот* и *оснований*, которая стала важной предпосылкой создания в 1920-х гг. теории кислотно-основного *катализа*.

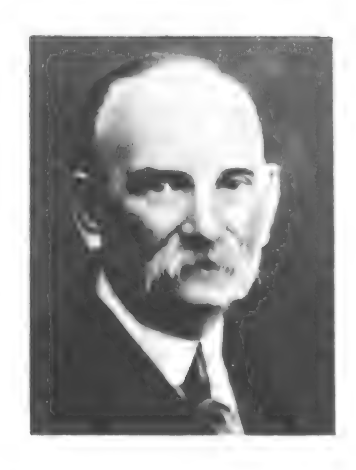
В 1913 г. А. Вернер был удостоен Нобелевской премии «в признание его работ о связи атомов в молекуле, посредством которой был пролит новый свет на старые области исследований и открыты новые области, особенно в сфере неорганической химии».

В нашей стране идеи Вернера в области строения координационных соединений развивали *Н. С. Курнаков*, Л. А. Чугаев, И. И. Черняев, А. А. Гринберг и другие химики.

Координационные соединения устойчивы и в твердом виде, и в растворах, и в расплавах, что объясняется прежде всего довольно высокой прочностью координационных связей — до 500 кДж/моль. Первоначально химия этих соединений создавалась и изучалась как раздел неорганической химии, но в 50—70-е гг. были получены экспериментальные доказательства, что координационные соединения могут образовываться и из органических молекул, с центральным атомом тяжелого металла или без него. Более того, детальное изучение состава и структуры почти всех *ферментов*, многих *гормонов, хлорофилла*, гемоглобина крови, некоторых лекарств и других биологически активных веществ показало, что это координационные соединения, как правило, очень сложного строения. Интересно, что во многих из них лигандами служат не отдельные атомы или мелкие молекулы, а отдельные, казалось бы нейтральные, группировки той же молекулы, которая связана с центральным атомом ионной или ковалентной связью (см. *Химическая связь*). Органическая молекула изгибается и присоединяется к центральному атому двумя своими концами, с одной стороны — ионной связью, с другой — донорно-акцепторной. Такие соединения называются внутрикомплексными. Именно благодаря таким особенностям образования координационных соединений многие жизненно важные соединения имеют строго упорядоченную химическую структуру.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Процесс самопроизвольного разрушения металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Такое разрушение происходит под влиянием кислорода, воздуха, влаги, оксидов серы, азота и других химически активных веществ. В соленой воде металлы разрушаются намного быстрее, чем в пресной. Самое известное проявление коррозии — ржавчина на поверхности стальных и чугунных изделий. Потери



НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ (1860—1941)

Советский химик-неорганик, академик, специалист по химии *координационных соединений*, создатель физико-химического анализа.

После окончания Петербургского горного института и защиты адъюнктской диссертации Курнаков с 1882 г. преподавал в Горном институте галургию — область *химической технологии*, посвященную извлечению солей из растворов, и *металлургию*. Решению важных проблем этих наук ученый посвятил свои основные работы. Докторской диссертацией «О сложных металлических основаниях» (1893) Курнаков положил начало систематическому изучению в России координационных соединений.

Изучение *сплавов* металлов привело Н. С. Курнакова к результатам, которые потребовали пересмотра сложившихся представлений о природе веществ. При исследовании важного свойства двойных металлических сплавов — их вязкости — ученый обнаружил, что помимо широко распространенных химических соединений постоянного состава существуют вещества, состав которых может изменяться. Первые Н. С. Курнаков назвал дальтонидами — в честь английского химика *Дж. Дальтона*, впервые теоретически определившего неизменный состав химических соединений. Соединения второго типа — бертоллидами — в честь французского химика *К. Бертолле*, который допускал переменный состав веществ еще в начале XIX в. (см. *Стехиометрия*). В наши дни получены тысячи соединений, состав которых не отвечает стехиометрическим законам,— оксиды, сульфиды, карбиды и т. д.

В 1913 г. Курнаков создал метод определения состава веществ в термодинамических равновесных системах — растворах и сплавах — без разделения смесей. Физико-химический анализ (так называется этот метод) заключается в изучении диаграмм зависимости физических свойств от состава систем. Курнаков в 1908—1913 гг. разработал основные диаграммы, позволившие определить зависимость от их состава таких важных свойств многокомпонентных систем, как электропроводность, твердость. Результаты этих работ дали возможность выбрать оптимальные способы организации в нашей стране производств кислотостойких, антикоррозийных и высокопрочных сплавов для различных областей промышленности

После Октябрьской революции, в 1918 г., академик Н. С. Курнаков организовал Институт физико-химического анализа. В 1934 г. на базе этого института было создано ведущее отечественное научно-исследовательское учреждение по неорганической химии — Институт общей и неорганической химии Академии наук СССР, которому в 1944 г. было присвоено имя Н. С. Курнакова.

Н. С. Курнаков — лауреат Государственной премии СССР.

от коррозии исчисляются миллиардами рублей ежегодно. Ей подвержены не только металлы, их сплавы, но и строительные материалы, в частности бетон.

Больше всего страдают от коррозии сплавы на основе железа — главные материалы современной техники. «Ржа ест железо» — поговорка старая, но точная. Около 10% добытого металла теряется безвозвратно. Ржавчина (ее состав $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) непрочна и рыхла. За коррозией следует эрозия — разрушение металлических изделий в результате механических воздействий, после чего металл уже непригоден. Все же примерно 2/3 металлолома возвращается в производство после переплавки в мартеновских печах и конвертерах.

Скорость коррозии в технике измеряют в граммах разрушенного металла за 1 ч с 1 $м^2$ металлической поверхности. Если эта величина не превышает 0,1 $г/м^2$, металл считается коррозионностойким; если же она достигает 3 $г/м^2$ и больше — малостойким. Металлы, теряющие с 1 $м^2$ поверхности больше 10 г в час, называют нестойкими.

Коррозионные разрушения бывают сплошными и местными, равномерными и неравномерными. Особенно опасна межкристаллитная коррозия, которая, не разрушая металл с поверхности, распространяется вглубь по границам составляющих металл частиц-кристаллов. Известны случаи избирательной коррозии, например обесцинкование латуней, когда под действием внешних факторов сплав обедняется одним из важных компонентов, в данном случае цинком.

Коррозия считается химической, если после разрыва металлической связи атом металла вступает в непосредственное взаимодействие с окислителем, и электрохимической, если в результате взаимодействия с внешней средой образующийся ион (катион) вступает в связь не с окислителем, а с другими компонентами коррозионной среды. А в общем суть любого коррозионного процесса состоит в изменении состояния атома и удалении его из кристаллической решетки металла.

Существует много способов борьбы с коррозией. Можно защищать металл от нее, уменьшая агрессивность среды, в частности введением в эту среду ингибиторов — замедлителей коррозионных процессов. Разные металлы обладают различной химической стойкостью и, следовательно, неодинаковой устойчивостью к коррозии. В состав нержавеющей стали добавляют коррозионностойкий хром. Хромом и некоторыми другими не поддающимися коррозии металлами покрывают (обычно электрохимически) поверхность многих металлических изделий. Коррозии противодействуют и другие покрытия: лакокрасочные, эмалевые, пленочные.

Химиками разработаны также препараты, называющиеся преобразователями ржавчины. Под действием этих веществ рыхлая ржавчина преобразуется в твердый, устойчивый к механическим и химическим воздействиям грунтовой слой, на который можно наносить краску или эмаль.

КОСМОХИМИЯ

Космохимия — наука, изучающая химический состав космических тел и вещества, заполняющего космическое пространство, законы распределения *химических элементов* во Вселенной, процессы образования и миграции (перемещения) космического вещества. Важная задача космохимии — изучение эволюции (развития) космических тел и объяснение их происхождения.

Как самостоятельная наука космохимия начала складываться в XIX в. одновременно с развитием *спектрального анализа.* Исследования состава метеоритов и спектров видимого излучения Солнца позволили заключить, что в космосе присутствуют те же химические элементы, что и на Земле.

Развитие радиоастрономии и космической техники, полеты автоматических станций к планетам Солнечной системы — Венере, Марсу, Юпитеру, Сатурну и, наконец, полеты человека в околоземное пространство и на Луну открыли перед космохимией широкие возможности.

Основную массу вещества Вселенной составляют *водород* и *гелий.* На долю водорода приходится $\simeq$80% массы Юпитера и $\simeq$60% массы Сатурна. В составе солнечной атмосферы $\simeq$82% водорода и 18% гелия. Образование ядер других химических элементов связано с различными *ядерными реакциями,* протекающими в недрах звезд. Поэтому на различных этапах своей эволюции звезды и звездные системы имеют неодинаковый химический состав. Известны звезды, в оптическом спектре которых необычно ярки линии *лития, магния, бария.*

Согласно результатам проведенных исследований, атмосфера Венеры состоит из углекислого газа CO_2 с примесью небольших количеств ($\sim$0,1%) *воды* и *кислорода.*

Атмосфера Марса состоит в основном из углекислого газа с примесью *азота* (0,5—5%), аргона и следов воды; содержание свободного *кислорода* не превышает 0,3% от количества углекислого газа.

Между космическими телами непрерывно происходит обмен веществом. По минимальной оценке, на поверхность Земли ежегодно выпадает не менее $1 \cdot 10^4$ т космической пыли.

В межзвездном пространстве были обнаружены атомы многих элементов и простейшие молекулы H_2, O_2, N_2, CO, NH_3 и др.— свыше 20 различных видов молекул, в том числе даже полимерных — полиформальдегида и полиацетилена (см. *Полимеры*). Концентрация молекул других веществ в космическом пространстве в 10—100 млн. раз меньше концентрации атомов кислорода.

Наиболее изученная отрасль космохимии — *геохимия,* о которой рассказывается в отдельной статье.

КРАСИТЕЛИ И КРАСКИ

С давних пор люди использовали краски для того, чтобы придать окружающим их предметам радующее глаз разнообразие цветов. Для этого использовали природные соединения, иногда химически очень простые, чаще довольно сложные. Если читатель когда-то собирал чернику, то знает, как трудно отмыть руки от оставленных ею красно-синих следов. А смыть со скатерти следы пролитого гранатового сока почти невозможно. Многие соки и отвары могли бы быть красками. Отваром луковой шелухи, например, издавна пользуются при крашении. Синий краситель индиго извлекали из листьев тропического растения индигоферы, а драгоценный ярко-красный кармин — из высушенных телец самок кошенили — насекомого, обитающего на кактусах.

Около трех десятков природных красителей применяли в течение многих веков. В наши дни используются главным образом синтетические красители — их известны многие тысячи. Промышленное производство одного из них — мовеина — было начато еще в середине прошлого века, в 1857 г. Мовеин, а вслед за ним и фуксин стали получать при окислении технического анилина. Это первые из большой группы анилиновых красителей, применяемых для крашения тканей.

Несколько слов о терминологии, о том, чем различаются понятия «краситель», «краска», «пигмент».

Красителями называют вещества, получаемые методами органического синтеза и предназначенные для окраски различных материалов, прежде всего тканей. Краски — это смеси зачастую природных красящих и связующих веществ, предназначенные для поверхностного окрашивания различных изделий. Пигменты — нерастворимые красители и некоторые окрашенные неорганические соединения.

Масляные краски обычно состоят из тонкоизмельченного пигмента, рассредоточенного в массе пленкообразующего вещества — олифы, раньше получавшейся только из растительных масел (вот почему краски масляные). Сейчас с натуральными олифами успешно конкурируют синтетические и полусинтетические — глифталевые и др. Среди важнейших минеральных пигментов — диоксид титана TiO_2 — белого цвета, сажа (почти чистый углерод) — черного цвета, красная киноварь HgS, вишнево-красный сурик, в котором 75—95% Fe_2O_3, и желтая охра — природный гидроксид железа $Fe(OH)_3$ с примесью глины... В качестве пигментов широко используются также соединения *хрома, свинца, кадмия, кобальта, меди, марганца...*

Крашение — сложный физико-химический процесс, в результате которого между молекулами, составляющими ткань, и молекулами красителя образуются достаточно прочные связи.

Структурная формула красителя — конго красного.

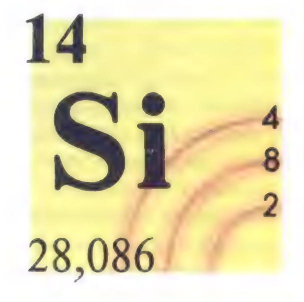
Шерсть и шелк — волокнистые материалы белкового происхождения — окрасить сравнительно просто. В белковых молекулах кератина шерсти и фиброина шелка есть и основные и кислотные группы атомов. Поэтому с основными красителями шерсть и шелк взаимодействуют как *кислоты*, а с кислотными — как *основания*. В результате этих реакций образуются вещества, прочно удерживаемые на волокне химическими связями. Сложнее обстоит дело с целлюлозными (хлопчатобумажными) и особенно химическими волокнами. Целлюлоза — вещество нейтральное, поэтому, чтобы закрепить краситель на таком волокне, приходится обрабатывать ткани определенными химикатами, обладающими свойствами слабых кислот. После этого волокно можно окрасить основными красителями.

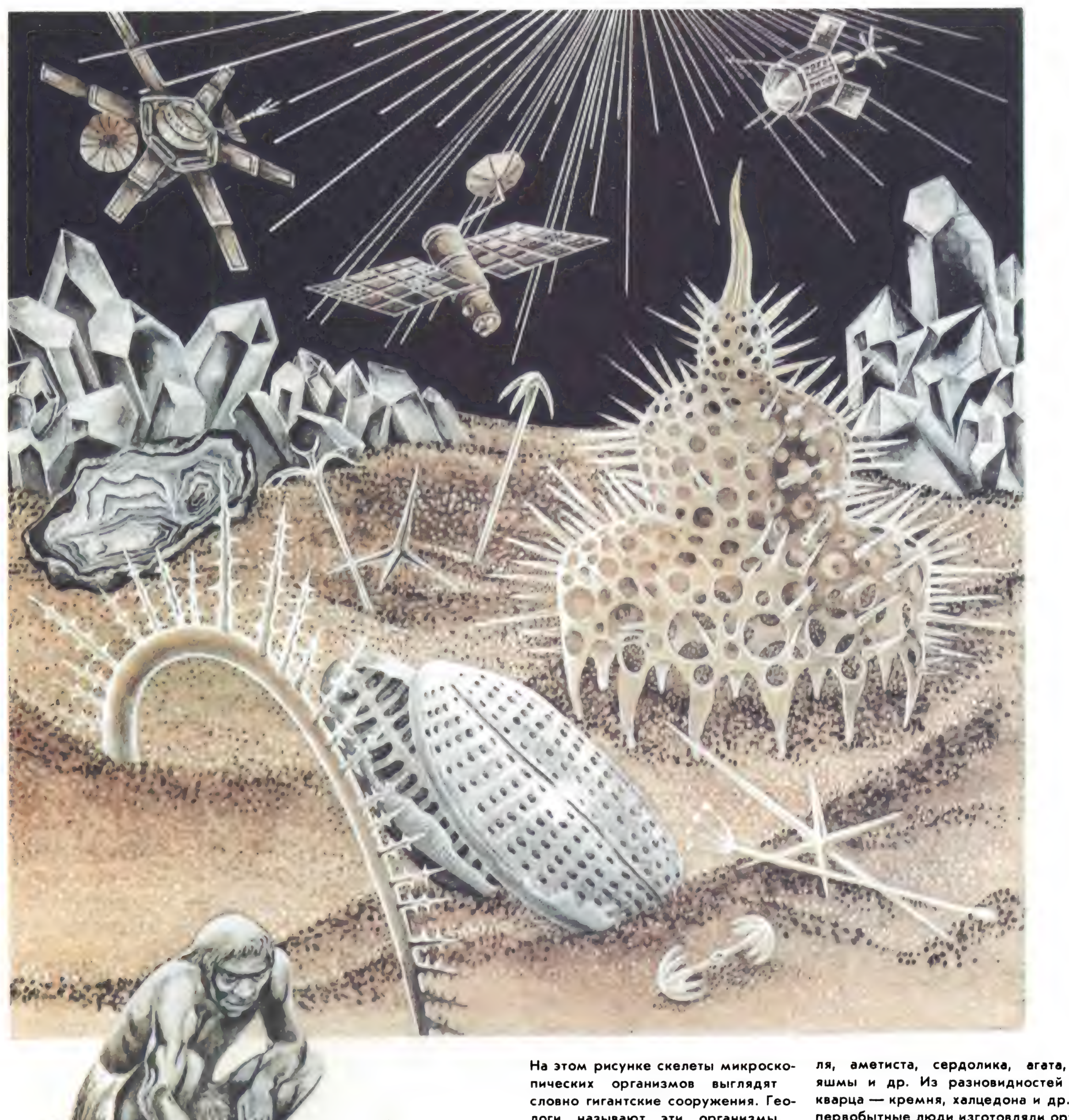
Цвет красителя зависит прежде всего от особенностей его химического строения. Существует теория цветности, согласно которой глубокая и интенсивная окраска органических соединений определяется системой сопряженных двойных связей, наиболее устойчивой в изо- и *гетероциклических соединениях*. В технологии красителей некоторых классов (азокрасителей, фталоцианиновых красителей и др.) большое значение имеет образование комплексных соединений с металлами — *хромом, алюминием, железом* и др.

Сырье для производства красителей и пигментов разнообразно, но особенно важны для него ароматические углеводороды — бензол, толуол, нафталин, антрацен, ксилол (см. *Ароматические соединения*) — и их производные.

КРЕМНИЙ

Кремний (лат. Silicium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 14, атомная масса 28,086.





На этом рисунке скелеты микроскопических организмов выглядят словно гигантские сооружения. Геологи называют эти организмы породообразующими: их скелеты построены из кремнезема — оксида кремния (IV). Со временем, отлагаясь в земле, они образуют массивные толщи горных пород, называемых кремнистыми. Одна из разновидностей кремнезема — кварц — наиболее распространенный минерал в земной коре. Кварц встречается также в виде горного хрусталя, аметиста, сердолика, агата, яшмы и др. Из разновидностей кварца — кремня, халцедона и др.— первобытные люди изготовляли орудия труда.

Самая современная область применения кремния — космическая техника. Кремниевые фотоэлементы способны превращать световую энергию Солнца в электрическую. Такие солнечные батареи были установлены на искусственных спутниках Земли, луноходах, межпланетных станциях.

Как самостоятельный химический элемент кремний был открыт в 1825 г. шведским химиком и минералогом *Й. Берцелиусом*. Нагревая фторосиликат калия с *калием*, он восстановил кремний из этого соединения:

$$K_2SiF_6 + 4K = 6KF + Si$$

Ж. Л. Гей-Люссак и Л. Ж. Тенар получили кремний за 12 лет до Берцелиуса, но очень нечистый. В 1834 г. русский химик *Г. И. Гесс* дал новому элементу русское название, оставшееся неизменным до наших дней,— «кремний» (от древнегреческого «кремнос» — «утес», «скала»). От кремния (по-латыни «силекс») идет и латинское название этого элемента.

Кремний — второй по распространенности элемент, после *кислорода* (29,5% от массы земной коры), один из главных элементов неживой природы. Его соединения — силикаты и алюмосиликаты — составляют 75% земной коры. В природе кремний встречается лишь в виде соединений, и почти всегда наряду с кремнием в их составе есть и кислород, а его оксид (IV) SiO_2 — важнейшее природное неорганическое соединение.

Кристаллический кремний построен из кристаллов того же типа, что и алмаз. Это вещество серо-стального цвета, с металлическим блеском (плотность 2,33 г/см^3, $t_{пл}=1417°$ С, $t_{кип}=2600°$ С). Мелкокристаллический кремний имеет бурую окраску.

Химическая активность кремния невысока. При комнатной температуре он соединяется только со *фтором*, при нагревании — с *кислородом, галогенами, серой*, при высокой температуре — со многими *металлами*.

Чистый кремний стал одним из самых важных полупроводниковых материалов. Он работает в современных радиоприемниках, в фотоэлементах. Кремниевые фотоэлементы могут превратить в электрическую энергию до 15% воспринятой ими солнечной энергии. Поэтому на космических кораблях, луноходах, искусственных спутниках Земли работают кристаллы кремния, объединенные в солнечные батареи.

Из оксида кремния (IV) — чистого песка — выплавляют кварцевое стекло для сложных оптических устройств, для изготовления лабораторной посуды и осветительных приборов. Крупнокристаллическая форма оксида кремния (IV) известна под названием горного хрусталя. Сейчас такие кристаллы, необходимые многим отраслям техники, выращивают в заводских цехах. Без песка не получить важнейших строительных материалов — бетона и железобетона.

Из соединений кремния очень важен также его карбид SiC, или карборунд,— очень твердый и жаростойкий кристаллический материал, с помощью которого затачивают резцы для металлорежущих станков. В *металлургии* широко используется сплав кремния с *железом* — ферросилиций.

Большое значение в наши дни приобрели кремнийорганические соединения, прежде всего полимерные (см. *Полимеры*). Это теплостойкий и морозоустойчивый силиконовый каучук, чрезвычайно важные для электротехники изоляторы — кремнийорганические лаки. Даже в бытовой химии кремнийорганические соединения широко используются: обработанная ими одежда меньше загрязняется и мнется.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация — процесс образования кристаллов из раствора, расплава, а иногда и из газовой фазы. На нем основывается производство искусственных кристаллов технического и ювелирного назначения. В наибольших масштабах производится искусственный кварц.

Синтетический кварц получают из природного — низкосортного, мелкокристаллического, в основном из речного песка. Сырье помещают в автоклав, который затем заполняют концентрированным раствором соды. Аппарат закрывают крышкой, к которой подвешены затравочные тонкие пластины из природного или синтетического монокристалла кварца. При повышенных температуре и давлении в автоклаве образуется насыщенный и даже перенасыщенный раствор кремнезема, и из него на затравку постепен-

КРИСТАЛЛЫ МЕДИ



Вы, наверное, умеете выращивать кристаллы солей, опуская в перенасыщенный раствор на ниточке маленькую «затравку». Но попробуем получить необычные кристаллы — металлической меди.

Мелкие кристаллы меди получить совсем просто: достаточно опустить гвоздь в раствор медного купороса. Но эти кристаллы настолько мелкие, что кажутся сплошной пленкой. Чтобы приготовить крупные кристаллы, надо как-то замедлить реакцию, чтобы атомы меди достраивали уже образовавшиеся кристаллики. Замедлить реакцию можно так: положите на дно сосуда немного медного купороса и засыпьте его мелкой поваренной солью — она-то и будет «тормозом». Прикройте соль кружком, вырезанным из фильтровальной бумаги так, чтобы кружок касался стенок сосуда. А сверху положите железный кружок размером немного поменьше (кружок заранее протрите наждачной бумагой и вымойте). Налейте в сосуд насыщенный раствор поваренной соли, чтобы он закрыл железный кружок. Через несколько дней вы обнаружите в сосуде красивые красные кристаллы меди. Если менять размеры сосуда, величину кристаллов купороса, толщину слоя соли и температуру, то можно получить кристаллы разной формы.

Чтобы сохранить медные кристаллы, выньте их из сосуда, промойте водой, перенесите в пробирку с разбавленной серной кислотой и закройте пробкой.

Виды кристаллов: 1 — снежинка; 2 — кристаллы морской соли; 3 — кристаллы различных органических веществ; 4 — кварц; 5 — так растут грани идеального кристалла; 6 — искусственно выращенные кристаллы сапфира в форме трубочек; 7 — искусственно выращенный кристалл сегнетовой соли; 8 — растущий пластинчатый кристалл паратолуидина в полированном свете. Видны ступени роста.



но нарастают все новые и новые количества SiO_2.

Монокристалл кварца растет со скоростью порядка 1 мм в сутки и достигает нескольких килограммов. Подобным же образом выращивают другие искусственные минералы: корунд, карборунд, криолит, фианиты, слюды и т. д.

Но процессы кристаллизации важны не только для минерального синтеза. В химической технологии, к примеру в производстве соды, без нее тоже не обойтись. Кристаллизация помогает также выделить отдельные вещества из смесей. Например, из сильвинита $KCl \cdot NaCl$ получают хлорид калия при охлаждении насыщенного раствора. В результате охлаждения KCl кристаллизуется, а $NaCl$ остается в растворе. Этот процесс используется в производстве калийных удобрений.

Кристаллохимия: *1* — плоскость симметрии; *2* — ось симметрии; сингонии: *3* — триклинная; *4* — моноклинная; *5* — ромбическая; *6* — тетрагональная; *7* — тригональная; *8* — гексагональная; *9* — кубическая.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Кристаллохимия — наука, изучающая зависимость между химическим составом, структурой кристалла и комплексом его химических, физических и биологических свойств. Как и всякая наука, она имеет свои методы, язык и законы.

Главный метод кристаллохимии — рентгеноструктурный анализ. С его помощью определено более 40 тыс. кристаллических структур — пространственных расположений *атомов (ионов, молекул)* в кристалле, характеризующихся конкретными значениями межатомных расстояний и валентных углов.

Языком кристаллохимии служат термины кристаллографической симметрии. И это не удивительно: ведь кристаллохимия возникла на стыке двух наук — *химии* и кристаллографии. Существуют 32 вида симметрии кристаллов (многогранников), которые обобщены в 7 систем — с и н г о н и й: триклинную, моноклинную, ромбическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную и кубическую (см. рис.). Первые три сингонии относят к низшей, три следующие — к средней и последнюю (кубическую) — к высшей категории.

Есть в кристаллохимии два основных закона, сформулированные В. М. Гольдшмидтом (Норвегия) и А. Ф. Капустинским (СССР). Эти законы говорят о факторах, определяющих структуру и энергию кристалла. Имеется и ряд кристаллохимических закономерностей, например «пять правил Полинга», названных по имени американского ученого Л. К. Полинга и отражающих принципы построения сложных ионных кристаллов (см. *Химическая связь*). Сформулированы также принципы структурной организации кристаллов отдельных классов соединений: принцип плотнейшей упаковки молекулярных кристаллов (А. И. Китайгородский), принцип определяющей роли крупных катионов в построении силикатных структур (Н. В. Белов) и др.

По объектам изучения выделяют неорганическую и органическую кристаллохимию, кристаллохимию белков и реже — жидких кристаллов.

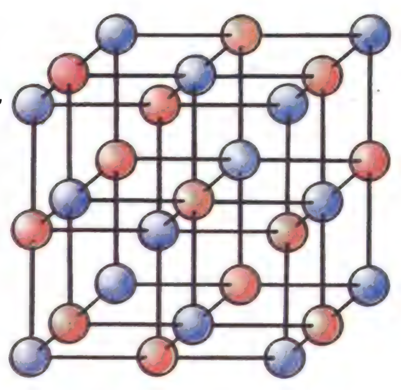
В 1925—1930 гг. были определены структуры *силикатов* — кремнекислородных минералов, слагающих 80% земной коры. Оказалось, что все они принадлежат к четырем структурным классам: островные, цепочечные, слоистые и каркасные.

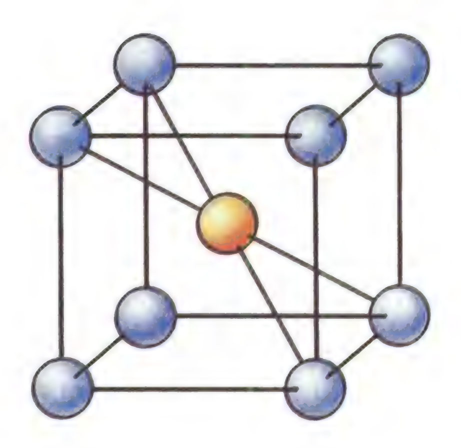
С 1930-х гг. в кристаллохимии принято подразделять все кристаллы на гомодесмические (с одинаковым типом связи между атомами) и гетеродесмические (с разными типами связи). Примером первых могут служить кристаллы алмаза, примером вторых — графита. Однако в последнее время доказано, что абсолютно гомодесмических кристаллов не существует, поскольку даже в алмазе не все атомы углерода связаны одинаково.

Характерный признак кристалла — упорядоченное периодическое расположение составляющих его частиц (*атомов, ионов, молекул*). Оно отражено в понятиях кристаллической решетки и ячейки. На рисунках видно, что решетка — трехмерный план расположения атомов в структуре кристалла.

Многие физические и химические свойства кристаллов зависят от наличия в их структуре дефектов (вакансий, примесей, дислокаций и др.), вызванных условиями роста кристаллов (среда, температура, давление) в природе, лаборатории, промышленных установках. Дефекты могут ухудшать качество материалов. Но иногда они просто необходимы. Так, в начале 1960-х гг. с целью получения материалов, требующихся для создания квантового генератора — мазера, в лабораториях активно «искажали» структуру $CaWO_4$, вводя в нее ионы Ho^{3+}, Tm^{3+} и др.

Кристаллохимия имеет важное практическое значение. С ее помощью получены высокотемпературная сверхпроводящая керамика, твердые электролиты и многие другие материалы. Ее теоретические выводы оказывают влияние на развитие химии и физики твердого тела, *геохимии*, минералогии и материаловедения.





По своему строению кристаллы отличаются большим разнообразием. На рисунках: *слева* — кристаллическая решетка каменной соли NaCl: красные шары — ионы Na^+, голубые — ионы Cl^-. *Справа* — кристаллическая структура хлорида цезия CsCl: светлый шар — ион цезия Cs^+, голубые шары — ионы хлора Cl^-.


1
2
5
6
8
7
8
3
5
4
9
6



На занятиях в кружке юных химиков.



Под руководством учителя школьники в кружке юных химиков глубже знакомятся с различными темами школьной программы по химии.

КРУЖКИ, КЛАССЫ, ФАКУЛЬТАТИВЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ХИМИИ

Советская школа вступила в новый этап развития. Ведутся поиски наиболее рациональной организации учебного процесса. Дифференциация обучения, учитывающая интересы и склонности учащихся, будет находить все более широкое распространение. Для школьников, увлекающихся химией, в ряде школ организуются классы с углубленным теоретическим и практическим изучением этой дисциплины. Довольно значительное время в них отводится на химию: в VIII классе — 5 ч, в IX — 4,5 ч, в X и XI — по 6 ч в неделю, т. е. в 2 раза больше, чем это предусмотрено для основного химического курса. Программы для этих классов имеют в виду известное углубление в область теории, значительное время отводят на лабораторные работы, а также вводят курс основ химического анализа; в зависимости от специфики района, в котором расположена школа, изучается особый курс: «химия в промышленности» или «химия в сельском хозяйстве».

Там, где не представляется возможным создать классы углубленного изучения химии, рекомендуется организовать факультативные занятия для тех учащихся, которые особенно увлекаются химией. Разработан набор программ факультативных курсов трех типов. Одни из них, так называемые факультативы повышенного уровня, определяют дополнительный (теоретический и практический) материал к основному школьному курсу химии, изучаемый параллельно с этим курсом. Вторые — прикладные факультативы, ориентированные на изучение химии в промышленности, включая химические производства, или химии в сельском хозяйстве. И наконец, третьи — посвящены углублению знаний в отдельных разделах химической науки (химия высокомолекулярных соединений, элементарная биоорганическая химия, химия металлов и металлургия, пространственное и электронное строение органических соединений и др.). Какой из трех типов факультативных курсов избрать — решает школа, учитывая интересы учащихся и имеющиеся возможности.

В некоторых школах создаются химические кружки, представляющие собой первую элементарную ступень углубленного дифференцированного химического образования.

Успех углубленного овладения химией всецело зависит от активности самих школьников. Секции «Юный химик» *Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева*, организованные во многих школах, проводят научные конференции, конкурсы работ, химические вечера, выпускают химические журналы, стенгазеты.

Л

ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

Это специально оборудованное помещение для проведения экспериментов и химических анализов.

Химические лаборатории созданы в школах и высших химических учебных заведениях, а также в тех вузах, где готовят инженеров, медицинских работников, криминалистов, специалистов сельского хозяйства. Химия проникла во многие отрасли народного хозяйства, и знать ее должны самые разные специалисты.

Химические лаборатории — основное звено многочисленных научно-исследовательских институтов. Лаборатории есть на всех химических и металлургических заводах, на предприятиях легкой, пищевой и других отраслей промышленности, в колхозах и совхозах.

Когда входишь в химическую лабораторию, то кажется, что попал в больницу: те же покрытые кафелем стены, люди в белых или темных халатах, всюду склянки с жидкостями и порошками, специфический запах. Это сходство не только внешнее: и в больнице, и в химической лаборатории требуется чистота, точность и аккуратность в работе.

В каждой лаборатории можно увидеть вытяжные и вентиляционные шкафы, в которых проводятся опыты с сильно пахнущими или опасными веществами. Специальные лабораторные столы, покрытые сверху химически стойкой плиткой из керамики или поливинилхлорида, чтобы поверхность их не попортилась при попадании агрессивных веществ. С помощью разнообразных металлических штативов и держателей можно быстро собрать из стеклянных деталей установку для перегонки низкокипящих жидкостей с целью их тщательной очистки. На полках в банках из темного стекла хранятся реактивы, которые могут разлагаться под действием света. Электроплиты с закрытой спиралью и емкости с песком (песчаные бани) используют для нагрева и кипячения. В ящиках лабораторных столов и шкафах хранятся различные стандартные стеклянные колбы — плоскодонные и круглодонные, змеевиковые и шариковые холодильники, мерные цилиндры и стаканы, пипетки, пробирки и другая химическая посуда из обычного и специального стекла, выдерживающего нагрев на открытом пламени.

Стекло — наиболее распространенный материал для изготовления лабораторной посуды. Оно прозрачно, обладает высокой твердостью, не растворяется под действием большинства химических реагентов. Часто при сборке лабораторной установки из стекла нужно припаять отдельные элементы, согнуть соединительные трубки. Студентов-химиков в институте обязательно учат стеклодувному делу, но сложные стеклодувные работы в лабораториях выполняют специалисты. В лаборатории находит широкое применение и фарфор — из него сделаны стаканы для хранения концентрированных кислот, ступки для размола порошков, корпуса фильтров, шпатели, изо-

В химической лаборатории в научно-исследовательском институте (слева) и на заводе







В школьной химической лаборатории.

лирующие элементы электроустановок и др. Резиновые шланги служат для подвода холодной и горячей воды к термостатам и холодильникам.

Из полимерных материалов в химических лабораториях чаще всего используют полиэтилен и фторопласт, поскольку они обладают высокой стойкостью к действию агрессивных веществ. Фторопласт сохраняет высочайшую химическую стойкость до температуры 300° С. Из него делают прокладки, а также вырезают различные детали приборов. Полиэтилен менее термостоек — он размягчается при температуре около 100° С, да и химическая стойкость его намного ниже. Но полиэтилен значительно доступнее и дешевле фторопласта. В лабораторной практике широко используют шланги, трубки и емкости из полиэтилена.

К лабораторным столам подведена холодная и горячая вода, газ для горелок, электричество. Часто по специальным трубкам подаются кислород, азот, водород и другие газы из баллонов, расположенных вне здания.

В лаборатории имеются установка для получения дистиллированной воды и емкости для ее хранения.

Горючие жидкие вещества (органические растворители) и едкие реактивы (кислоты, щелочи) хранят в специальных стеклянных бутылях, которые помещаются в закрытых металлических ящиках. Легколетучие вещества хранят в специальном холодильнике.

Лабораторные весы, сушильный шкаф для посуды и вакуумный шкаф с вакуум-насосом для быстрого высушивания твердых образцов можно найти почти в любой лаборатории.

За химическим столом удобно работать, но неудобно писать и читать. А записывать результаты измерений и планы экспериментов нужно обязательно. Для этого в лаборатории есть и обычные письменные столы. Здесь же полка с различными справочниками по химии. У каждого химика есть картотека научных публикаций по теме его исследования. Вообще, большинство химиков — народ очень аккуратный, к этому приучает работа с разнообразными веществами и точность, необходимая при постановке эксперимента, проведении анализа. Все банки, колбы, склянки, пробирки с веществами всегда тщательно надписаны и пронумерованы.

Все большее распространение получают персональные компьютеры, используемые для хранения научной информации, проведения расчетов и анализа результатов.

Современная химия настолько разнообразна, что универсальные химические лаборатории существуют, пожалуй, только в школах. Все другие лаборатории специализированные. Часто это можно определить по их оборудованию. В аналитических лабораториях занимаются анализом веществ. Здесь можно увидеть бюретки с титрующими растворами, весы, различные приборы для физико-химического анализа: хроматографы, спектрофотометры и др.

Такие сложные и громоздкие физико-химические приборы, как электронный микроскоп, ультрацентрифуга или гель-хроматограф для анализа полимеров, занимают каждый отдельное помещение.

В лабораториях синтеза химики ведут реакции и в колбах, и в сложных металлических установках, оборудованных различными измерительными и регистрирующими устройствами. Такие установки необходимы для изучения быстрых реакций: горения, процессов, протекающих в газовой фазе, при глубоком вакууме и высоком давлении, при повышенной температуре. Поэтому к работе в лаборатории допускаются люди, которые ознакомились с инструкциями по технике безопасности. В каждой лаборатории есть средства борьбы с несчастными случаями: аптечка первой помощи, противогазы, огнетушители, песок. Во многих случаях химик обязан надевать во время работы резиновые перчатки и защитную маску.

Об основных правилах практической работы по химии можно прочитать в статье *Техника безопасности в химической лаборатории.*

ЛАКИ

Лаки — растворы веществ, в подавляющем большинстве случаев *высокомолекулярных соединений*, в органических растворителях, которые после нанесения на твердую поверхность и высыхания образуют прозрачную, прочную и твердую пленку, предохра-



Полиэфирные лаки широко используются для отделки мебели и различных художественных изделий.



няющую изделие от механических, химических и других воздействий.

Поверхность старинной шкатулки покрыли лаком, чтобы сделать ее красивее, дольше сохранить резьбу и узор. Совсем для других целей протягивают через ванночки с лаком тонкие электрические провода. Лаки не проводят тока, и в тех случаях, когда нужна тонкая, но равномерная и надежная электроизоляция, обязательно прибегают к лакировке. И чаще всего лаки применяют для того, чтобы защитить изделия от вредных воздействий внешней среды.

Природные пленкообразующие вещества — основа старинных лаков. Больше трех тысячелетий пользуются в качестве художественного лака соком лакового дерева, растущего на юге Азии. С незапамятных времен используют и шеллачный лак — спиртовой раствор природной смолы шеллака. Известно, что еще в VIII в. применяли лаки на основе высыхающих растительных масел.

Лаки можно получить практически из любых пленкообразующих *полимеров* — нужно лишь подобрать соответствующий растворитель. Технология нанесения лаков в принципе проста и зависит, как правило, лишь от вязкости раствора и летучести растворителя. В течение многих десятилетий очень широко применяли битумные лаки — растворы природных или искусственных битумов (органических веществ, получаемых при переработке нефти, торфа, угля) в уайт-спирите, ксилоле, скипидаре и других растворителях. Используют их и до сих пор, поскольку они надежно защищают металл от коррозии, а дерево — от поражения грибками и разрушающего действия влаги. Электроизоляционные свойства этих лаков также вполне удовлетворительны. Но с 20-х гг. нашего века битумным лакам составили конкуренцию лаки на основе *эфиров* целлюлозы, а спустя еще десятилетие — синтетических смол.

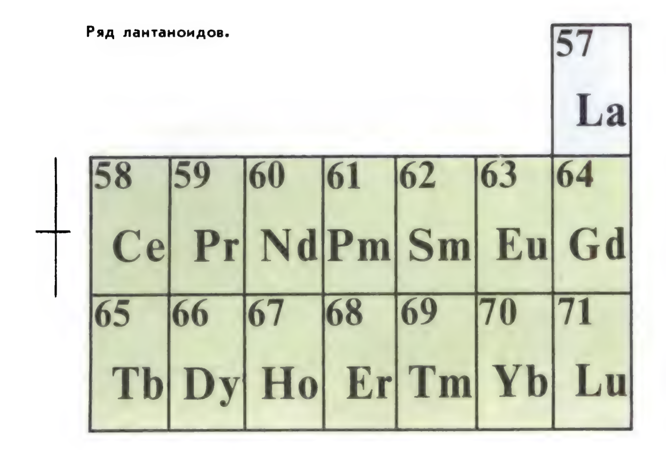
Сейчас в промышленности чаще всего используют лаки на основе алкидных смол — полимеров, образующихся при взаимодействии многоатомных *спиртов* с многоосновными *кислотами*. Чтобы лаковая пленка стала тверже, но при этом не приобрела нежелательную хрупкость, алкидные смолы модифицируют (видоизменяют), вводя в них канифоль, добываемую из смолы хвойных деревьев, и жирные кислоты (обычно в виде растительных масел). Добавляя в эти лаки красители и пигменты, приготовляют эмали для покраски автомобилей, станков, вагонов, сельскохозяйственных машин. (Заметим тут же, что это не настоящие эмали; эмалями называют стеклообразные вещества, используемые как покрытие для материала.)

В наше время лаки получают чаще всего на основе кремнийорганических полимеров, синтетических смол. А вот область использования перхлорвиниловых лаков, получаемых также из органических полимеров, весьма ограниченна, поскольку прочность прилипания к металлу у них явно недостаточна. Применяют их лишь для покрытия изделий из дерева.

Некоторые лаки — битумные, масляные, эпоксидные — используют в качестве электроизоляционных материалов. В большом количестве лаки применяют как основу для приготовления лакокрасочных материалов, и в частности эмалевых красок для художественных и промышленных изделий.

ЛАНТАНОИДЫ

Лантаноиды — семейство из 14 химических элементов с атомными номерами от 58 (церий) до 71 (лютеций). Это элементы: церий (58), празеодим (59), неодим (60), прометий (61), самарий (62), европий (63), гадолиний (64), тербий (65), диспрозий (66), гольмий (67), эрбий (68), тулий (69), иттербий (70) и лютеций (71). Все они принадлежат к



Ряд лантаноидов.

семейству *редкоземельных элементов*. Название «лантаноиды» означает «подобные лантану», но иногда употребляется и другое — «лантаниды», т. е. «идущие за лантаном». Первое название лучше отражает свойства этих элементов, очень похожих на лантан и друг на друга; в своих соединениях они обычно проявляют степень окисления +3.

Причина такого сходства — в особенностях построения электронных конфигураций их атомов. У всех 14 элементов — от церия до лютеция — две внешние электронные оболочки атомов практически остаются неизменными. На одной из подоболочек 3-й снаружи N-оболочки, на $4f$-подоболочке, 14 мест остаются незанятыми и 14 электронов заполняют эти свободные места. N-оболочка мало влияет на химические свойства лантаноидов. Поэтому их разделение всегда представляло трудную задачу для химиков. Наиболее эффективными методами разделения являются жидкостная *экстракция* и ионообменная *хроматография*. Они позволяют получать соединения отдельных лантаноидов в достаточно чистом виде, хотя некоторые из них сто́ят пока дороже золота.

Между тем химию лантаноидов нельзя считать такой уж однообразной. Многие лантаноиды проявляют и иные степени окисления.

Известны соединения, где церий, празеодим, тербий и диспрозий в степени окисления +4, самарий, европий и иттербий в степени окисления +2. Лантаноиды — активные металлы, образуют довольно сильные основания, в свободном виде заметно различаются по свойствам.

В периодической системе все лантаноиды помещаются в III группе в одной клетке с лантаном, а их ряд расшифровывается в нижней части таблицы элементов. Такое расположение лантаноидов ныне общепринято. Известны и другие варианты их размещения в системе, не получившие широкого распространения.

Заполняющаяся N-оболочка в атомах лантаноидов играет роль своеобразного экрана, ослабляющего притяжение ядром внешних электронов, поэтому не происходит резкого уменьшения их атомных радиусов по мере роста Z (заряда атомного ядра). Этот эффект называется лантаноидным сжатием (термин был предложен в 1925 г. норвежским геохимиком В. Гольдшмидтом). Он приводит к тому, что следующие за лантаноидами элементы (*гафний, тантал, вольфрам*) очень похожи на своих предшественников по группам (*цирконий, ниобий* и *молибден*) из-за близости величин атомных радиусов.

В наши дни большинство лантаноидов широко используются в технике: это сплавы, легированные церием; неодимовое стекло; люминофоры для цветного телевидения, активированные европием. Небольшие добавки лантаноидов к стали, чугуну, алюминиевым и магниевым сплавам увеличивают их стойкость к *коррозии*, жаропрочность. Сплав церия с *железом* (мишметалл) входит в состав поглотителей газов в электровакуумных приборах. Смесь неодима с празеодимом необходима при получении бесцветных стекол, поглощающих ультрафиолетовые лучи. Многие соли лантаноидов служат катализаторами (ускорителями) различных химических реакций. В сельском хозяйстве соединения лантаноидов применяют в качестве *инсектицидов* и микроудобрений.

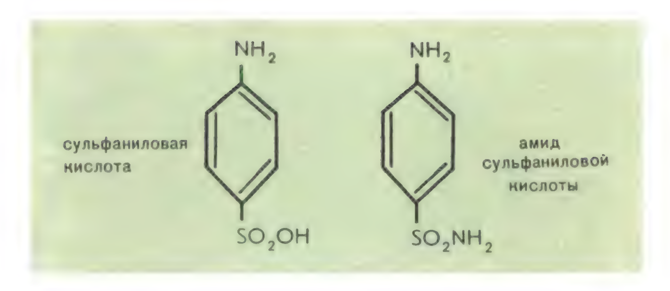
ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

«Явления жизнедеятельности организма, как больного, так и здорового, можно понять, лишь рассматривая и оценивая происходящие в нем химические процессы, а излечения можно достигнуть с помощью химических средств». Эти слова принадлежат *Парацельсу* — швейцарскому врачу XVI в. Он считал основной целью химии приготовление лекарств и стал основоположником нового направления в химической науке — ятрохимии (медицинской химии). В то время не были известны причины многих болезней. Все основные химические законы еще ждали своих первооткрывателей. Но мысль о тесном союзе медицины и химии после появления ятрохимии утвердилась в сознании людей и помогла в будущем становлению химиотерапии.

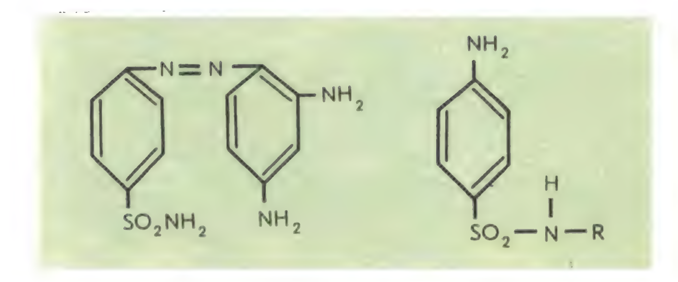
Общий химиотерапевтический принцип, т. е. принцип лечения различных заболеваний химическими препаратами, сформулиро́вал в 1891 г. русский ученый Д. Л. Романовский. Идеальным лекарством он считал «вещество, которое при введении в заболевший организм окажет наименьший вред последнему и вызовет наибольшие деструктивные изменения в поражающем агенте». Науке уже было известно, что многие болезни вызываются различными микроорганизмами. П. Эрлих, немецкий терапевт и бактериолог, впервые «химически прицелился» в возбудителей одного из таких заболеваний, создав препарат сальварсан («спасающий мышьяком» означает это название).

Немного позже настоящими «магическими пуля-

ми», поражающими болезнетворных микробов, стали сульфаниламидные препараты. История их открытия связана с развитием анилинокрасочной промышленности. В 1908 г. в поисках лучших красителей для тканей был получен путем химического синтеза амид сульфаниловой кислоты:



Это соединение стало использоваться в производстве азокрасителей. Его антимикробное действие обнаружилось позже, спустя два десятилетия. Тогда, в начале 30-х гг., было получено красящее вещество пронтозил следующего строения (см. рис. *слева*):



Оно оказалось сильным лечебным средством против возбудителей гнойных воспалений — стрептококков.

Сначала считалось, что антибактериальная активность пронтозила связана с азогруппировкой —N=N—. Но затем, после синтеза еще нескольких подобных азокрасителей, стало ясно, что гибель стрептококков вызывают не сами эти вещества, а образующийся при их расщеплении в организме амид сульфаниловой кислоты — соединение, впервые полученное еще в 1908 г. Белый стрептоцид (такое название получил амид сульфаниловой кислоты у врачей) оказался менее токсичен, чем красный стрептоцид (пронтозил), и нашел широкое применение в медицине. Он стал также исходным веществом для синтеза многих других лекарств этой группы: этазола, сульгина, сульфадимезина, норсульфазола и т. д. Сульфаниламидные препараты с общей формулой, изображенной на рисунке (*внизу* справа), помогают в борьбе со многими заболеваниями.

В одном ряду с этими лекарственными средствами стоят и *антибиотики*, которые дали врачам возможность побеждать многие болезнетворные микробы.

Не все болезни вызываются микроорганизмами. К тяжелым заболеваниям часто приводит нарушение нормального хода химических процессов и физико-химических балансов в организме. Современная медицина объяснила причины многих таких недугов, а химики дали врачам эффективные лекарственные средства для их лечения: сосудорасширяющие, обезболивающие, гормональные препараты, *витамины*...

Невозможно перечислить все лекарства, находящиеся сейчас на вооружении медицины. Фармацев-

ПАРАЦЕЛЬС (1493—1541)



Он родился в Швейцарии. В тридцатилетнем возрасте уже приобрел репутацию замечательного врача, написал много сочинений по медицине и фармакологии. Свои дни кончил в нищете в австрийском городе Зальцбурге. Его оригинальные взгляды и идеи встретили слишком много противников. О его жизни сохранилось мало сведений. Его настоящее имя — Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм. Парацельсом (что в переводе с латинского означает «сверхблагородный») его назвали современники.

Парацельс вошел в историю науки как основатель ятрохимии (иатрохимии) (по-гречески «иатрос» — «врач»). «Я иатрохимик,— говорил он,— поскольку знаю и химию, и медицину». По его мнению, «настоящая цель химии заключается не в изготовлении золота, а в приготовлении лекарств». Парацельс считал: алхимические три «основных начала» всех металлов (ртуть, сера и соль) содержатся и в живых организмах. Все болезни объясняются нарушением равновесия этих начал в органах животных и человека. Признав, что жизненные процессы основаны на химии, Парацельс намного опередил свое время. Его идеи способствовали быстрому развитию фармакологии — науки о лекарственных веществах и их действии на организм.

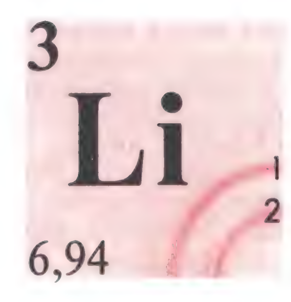
Парацельс был химиком, по тем временам весьма эрудированным. В его трудах содержатся ценные сведения о свойствах различных веществ, их отличиях друг от друга и описания разных химических операций. Но в то же время он верил в превращения металлов с помощью философского камня (см. *Алхимия*). Очень сложен язык его сочинений, они насыщены фантастическими и мистическими образами, и однозначно истолковать их текст часто невозможно. И тем не менее Парацельс принадлежал к тем личностям в истории естествознания, которые в конечном счете подготовили создание научной химии.

тическая химия — интереснейшая область науки, изучающая лекарственные вещества,— оправдала свое древнее название. Ведь слово «фармаки» в переводе с древнегреческого означает «дарующий исцеление».

Ученые исследуют механизмы действия лекарств, определяют зависимость между структурой веществ и их действием.

ЛИТИЙ

Литий (лат. Lithium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 3, атомная масса 6,94; относится к *щелочным металлам.*



Открыт литий в 1817 г. шведским химиком И. Арфведсоном при анализе минерала петалита $LiAl[Si_4O_{10}]$. Этот минерал выглядит как самый обыкновенный камень, и поэтому металл назвали литием, от греческого «литос» — «камень». В виде металла литий выделил *Г. Дэви* в 1818 г.

Лития в земной коре содержится $3{,}2 \cdot 10^{-3}\%$ от общей массы. Известно около 30 минералов лития, но главные его запасы — в воде соляных озер.

Литий самый легкий (плотность 0,53 г/см^3) из металлов, почти вдвое легче воды. Он серебристо-белого цвета, с ярким металлическим блеском ($t_{пл} = 180{,}5°$ С, $t_{кип} = 1317°$ С). Литий мягок, легко режется ножом. На воздухе он быстро тускнеет, соединяясь с *кислородом* воздуха. Литий значительно слабее, чем *калий* или *натрий*, реагирует с *водой*, образуя щелочь LiOH. При этом он не воспламеняется, как это происходит в реакции калия с водой. Зато с *азотом, углеродом, водородом* литий реагирует легче других щелочных металлов. Это один из немногих элементов, которые непосредственно соединяются с азотом.

Некоторые *соли* лития (карбонат, фторид и др.) в отличие от аналогичных солей его соседей по группе плохо растворяются в воде.

Долгое время и литий, и его соединения почти не находили практического применения. Лишь в XX в. их стали использовать в производстве аккумуляторов, в *химической промышленности* как катализаторы, в *металлургии.*

Так, в черной металлургии литий, его соединения и сплавы широко применяют для раскисления, легирования многих марок сплавов. В цветной металлургии литием обрабатывают сплавы, достигая их высокой пластичности и прочности. Хорошо известны алюминиевые сплавы, содержащие всего 0,1% лития,— аэрон и склерон, используемые в авиастроении. Добавка 0,04% лития к подшипниковым сплавам повышает их твердость и понижает трение. Крупнейшим потребителем соединений лития является силикатная промышленность. Соединения лития используют для получения пластичных смазок.

Один из двух природных *изотопов* лития — ^{6}Li оказался самым доступным источником промышленного получения тяжелого изотопа водорода — трития, участвующего в термоядерной реакции. Другой изотоп лития — ^{7}Li используют в качестве теплоносителя для *ядерных реакторов.*

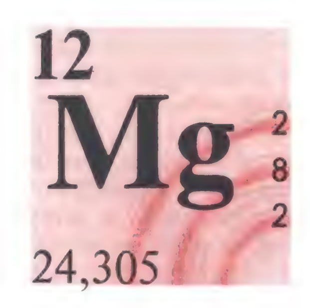
Минерал, из которого получают литий,— алюмосиликат $LiAl[Si_2O_6]$, или сподумен,— не совсем обычный. Две его разновидности — зеленый гидденит и светло-фиолетовый кунцит — драгоценные камни. Сподумен образует самые большие в мире кристаллы, до нескольких метров. В США, в Южной Дакоте, был найден кристалл сподумена длиной 14 м и весом около 90 т.





МАГНИЙ

Магний (лат. Magnesium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 12, атомная масса 24,305.



Этот легкий, серебристо-белый металл (плотность 1,74 г/см³, $t_{пл}=651°$ С, $t_{кип}=1107°$ С) был открыт в 1808 г. английским химиком *Г. Дэви.* Он смешал увлажненную магнезию $MgSO_4$ с оксидом ртути, пропустил через смесь ток и получил амальгаму — сплав магния с *ртутью.*

Содержание магния в земной коре около 2% от общей массы. Среди природных соединений магния такие важные минеральные вещества, как тальк и асбест.

Много магния в морской воде. Ионы Mg^{2+} придают ей горький вкус.

Магний — *щелочноземельный металл.* Он легко окисляется: тонкую фольгу или порошок магния можно поджечь. В *кислотах* легко растворяется с выделением водорода.

Щелочи на него не действуют.

Чистый магний недостаточно прочен, поэтому конструкторы современной техники используют только его *сплавы* с *алюминием, цинком, марганцем, бериллием, титаном, редкоземельными элементами.* Добавка к магнию небольших количеств этих металлов резко изменяет его механические свойства: сплавы магния легки, тверды, прочны, коррозионностойки. Их применяют в авиации и космической технике, из них делают корпуса вагонов, автобусов, автомобилей.

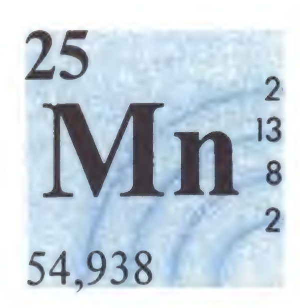
В *металлургии* магний применяют для восстановления *ванадия, хрома, циркония, титана,* а также для улучшения структуры и свойств *чугуна.*

Магний входит в число жизненно важных элементов. Соли магния необходимы для питания растений. Их можно обнаружить в любой почве. Этот элемент есть в составе практически всех организмов, его довольно много — около 2% — в *хлорофилле.*

Магний применяется в органическом синтезе. С его помощью получают вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений, *элементоорганические соединения.*

МАРГАНЕЦ

Марганец (лат. Manganum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 25, атомная масса 54,938.



Марганец был открыт в 1774 г. шведскими химиками *К. Шееле* и И. Ганом в минерале пиролюзите. Им удалось получить загрязненный металл; в чистом виде он был приготовлен позднее.

Марганец — элемент достаточно распространенный, в земной коре его содержится 0,1% от общей массы. В свободном состоянии марганец не встречается, его основные руды — пиролюзит MnO_2, гаусманит Mn_3O_4, браунит Mn_2O_3, манганит $MnO_2 \times Mn(OH)_2$.

Марганец — серебристо-белый, твердый и хрупкий металл (плотность 7,44 г/см³, $t_{пл}=1245°$ С, $t_{кип}=2150°$ С). На воздухе он покрывается тонкой защитной оксидной пленкой. При нагревании марганец взаимодействует с *водой, галогенами, азотом* и другими *неметаллами.* Он растворяется в разбавленных соляной и азотной *кислотах,* в горячей концентрированной серной кислоте.

Разнообразие химии марганца объясняется его способностью существовать в нескольких *степенях окисления* — от +2 до +7.

Для черной *металлургии* марганец стал одним из наиболее важных элементов. В виде сплава с *железом* — ферромарганца — его применяют, чтобы удалить из жидкого *чугуна* значительную часть вредных для металла серы и кислорода.

В качестве легирующей добавки марганец входит в состав многих сталей, придавая им большую твердость.

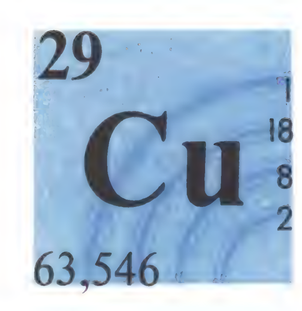
Сталь, богатая марганцем, отличается особой износостойкостью. Из нее изготовляют рабочие части дробильных машин, железнодорожные рельсы. Кроме того, марганец входит в состав ряда *сплавов* на основе *магния;* он повышает их стойкость против коррозии.

В незначительных количествах марганец находится в живых организмах. Как микроэлемент он играет важную роль в обмене веществ, влияет на процессы кроветворения.

В практической деятельности человека широко используются некоторые соединения марганца. Прежде всего, перманганат калия — «марганцовка» (калиевая соль марганцовой кислоты) $KMnO_4$ — важный антисептик и окислитель.

МЕДЬ

Медь (лат. Cuprum) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 29, атомная масса 63,546.



Медь входит более чем в 170 минералов, из которых для промышленности важны лишь 17. Для производства меди наибольшее значение имеют халькопирит (он же медный колчедан) $CuFeS_2$, халькозин (медный блеск) Cu_2S, ковеллин CuS, борнит (пестрая медная руда) Cu_5FeS_4. Иногда встречается и самородная медь. Содержание меди в земной коре $4{,}7 \cdot 10^{-3}\%$ по массе.

Чистая медь — тягучий, вязкий металл (плотность 8,96 г/см^3, $t_{пл} = 1083°$ C, $t_{кип} = 2600°$ C) красного, в изломе розового цвета, в очень тонких слоях на просвет медь выглядит зеленовато-голубой. Эти же цвета, кстати, характерны и для многих соединений меди, как в твердом состоянии, так и в растворах. В соединениях медь обычно проявляет степени окисления +1 и +2, известны также немногочисленные соединения трехвалентной меди.

Со временем изделия из меди и ее сплавов в присутствии влаги покрываются темно-зеленой пленкой основного карбоната $Cu_2(OH)_2CO_3$. Та же формула у малахита — красивого поделочного камня и важного минерала меди.

Медь — металл сравнительно мало активный. В сухом воздухе и кислороде при нормальных условиях медь не окисляется. Она достаточно легко вступает в реакции с *галогенами, серой, селеном*. А вот с *водородом, углеродом* и *азотом* медь не взаимодействует даже при высоких температурах. *Кислоты*, не обладающие окислительными свойствами, на медь не действуют.

Медь — один из семи *металлов*, известных с глубокой древности. Целый период истории человечества назван медным веком.

Современные б р о н з ы не всегда содержат *олово*, его место в *сплавах* на основе меди занимают *алюминий, кремний, свинец, бериллий* и другие металлы. Бронзы потеснили медь главным образом из-за большой твердости и прочности. Очень важны сплавы меди с *цинком* — л а т у н и. Достаточно широко используются и медно-никелевые сплавы; иногда в эти сплавы входит также *кобальт*.

Особенно важна медь для электротехники. По электропроводности медь занимает второе место среди всех металлов, после *серебра*. Однако в наши дни во всем мире электрические провода, на которые раньше уходила почти половина выплавляемой меди, все чаще делают из *алюминия*. Он хуже проводит ток, но легче и доступнее. Медь же, как и многие другие цветные металлы, становится все дефицитнее. Если в XIX в. медь добывали из руд, где содержалось 6—9% этого элемента, то сейчас 5%-ные медные руды считаются очень богатыми, а промышленность многих стран перерабатывает руды, в которых всего 0,5% меди.

Медь входит в число жизненно важных микроэлементов. Она участвует в процессе *фотосинтеза* и усвоении растениями *азота*, способствует синтезу сахара, *белков*, крахмала, *витаминов*. Чаще всего медь вносят в почву в виде пятиводного сульфата — медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. В значительных количествах он ядовит, как и многие другие соединения меди, особенно для низших организмов. В малых же дозах медь совершенно необходима всему живому.

МЕТАЛЛОТЕРМИЯ

Металлотермия — восстановление *металлов* из их соединений (*оксидов* и т. д.) более активными металлами: *алюминием, кальцием, магнием* и др. Металлотермические процессы протекают при повышенных температурах, с выделением теплоты. Впервые их изучил и подробно описал русский физико-химик Н. Н. Бекетов в 1865 г. А начало применения метал-

НАБЛЮДАЕМ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ

В повседневной жизни мы время от времени пользуемся реакциями комплексообразования, даже не подозревая об этом. Например, когда оттираем до блеска медные вещи с помощью тряпочки, смоченной нашатырным спиртом, т. е. водным раствором аммиака. Проведите такой опыт: раскалите медную проволочку и опустите ее в раствор аммиака. Проволочка сразу станет блестящей, так как оксид восстановится до металлической меди. А одновременно будет идти и реакция комплексообразования, в результате которой образуется ярко окрашенное соединение $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. И если опыт повторить несколько раз, то раствор нашатырного спирта окрасится в ярко-синий цвет.

Способностью меди образовывать ярко-синий комплекс с аммиаком пользуются в химическом анализе для распознавания аммиака. Качественная реакция идет так. Смешайте слабый бледно-голубой раствор медного купороса с нашатырным спиртом — и вы сразу же заметите, каким насыщенным станет цвет раствора.



Медь: 1 — древний щит; 2 и 3 — Царь-пушка и Царь-колокол; 4 — медеплавильный завод XVIII в.; 5 — дендрит меди; 6 и 7 — халькопирит и медно-цинковая руда; 8 — малахит; 9 — линия электропередачи; 10 — аппарат для продувки медного штейна; 11 — теплообменник; 12 — статор электромотора; 13 — подшипник; 14 — выпрямитель тока; 15 — применение раствора сульфита меди в сельском хозяйстве.

лотермии в промышленных масштабах относится к рубежу XIX—XX вв.

Металлотермические способы производства металлов более дороги, чем обычная углевосстановительная металлургия (карботермия). Поэтому они используются для получения лишь тех металлов и *сплавов*, восстановление которых *углеродом* или невозможно, или приводит к недопустимому загрязнению продукта углеродом и *карбидами* (соединениями углерода с металлами). Методами металлотермии получают *титан* в виде губки, другие чистые металлы, некоторые сплавы.

Выбор металла-восстановителя определяется многими условиями. Необходимо, чтобы он не образовывал с восстанавливаемым металлом сплавов и соединений, а избыток восстановителя и шлак легко отделялись от восстанавливаемого металла. Иначе чистого металла не получится. Кроме того, стоимость полученного продукта должна оправдывать расходы на восстановитель, особенно в случаях многотоннажного производства.

Из восстановителей, применяемых в металлургических процессах, *кальций* самый активный. Кальцийтермическое восстановление химически прочных оксидов TiO_2, ZrO_2, ThO_2 наиболее полно протекает при 1000—1100° С. При этих температурах кальций интенсивно испаряется, поэтому восстановление производят в герметически закрытых стальных реакторах, заполненных аргоном.

Выбор соединения, из которого лучше восстанавливать металл, также очень важен. Дело в том, что оксиды некоторых металлов, например TiO_2, легко восстанавливаются только до низших оксидов (TiO), а не до свободного металла. Поэтому, в частности, титан чаще всего восстанавливают *магнием* из хлоридов — солей хлористоводородной, или соляной, кислоты HCl.

Существует несколько разновидностей металлотермических процессов. Внепечным процессом пользуются, если теплоты, выделяющейся во время реакции, достаточно для получения продуктов в жидком состоянии и удовлетворительного их разделения (а для этого нужны температуры 1750—2300° С). Пример такого процесса — алюминотермия. При внепечных алюминотермических процессах развивается температура до 3000° С. При очень большом тепловом эффекте реакция иногда протекает настолько бурно, что интенсивное выделение газов может выбросить часть шихты из реактора или даже разрушить его. В таких случаях в шихту вводят специальные добавки или применяют комплексные восстановители, обладающие меньшей активностью (например, сплавы Al—Si вместо чистого Al). Если же тепловой эффект реакции недостаточен, в шихту вводят подогревающие добавки, например $CaSO_4$, $KClO_3$, и другие реагенты с высоким содержанием *кислорода* или оксиды с меньшей теплотой образования, чем оксид восстанавливаемого металла.

В случаях, когда тепловой эффект металлотермической реакции не обеспечивает достижения достаточной температуры, процесс проводят в электропечи. Тогда его называют печным или электропечным.

Третья разновидность металлотермии — вакуумная — используется для выделения легкоиспаряющихся (летучих) металлов под вакуумом при температурах 800—1400° С. Так, например, получают *магний* и некоторые его сплавы. При этом используют оксид магния MgO, а в качестве восстановителей — Al, Si, сплавы Al—Si, CaC_2. Проведение металлотермического восстановления в вакууме позволяет получать металлы без газообразных включений.

МЕТАЛЛУРГИЯ

Металлургия — наука о промышленном получении *металлов*. Так же называется важнейшая отрасль тяжелой промышленности, занимающаяся получением металлов из руд.

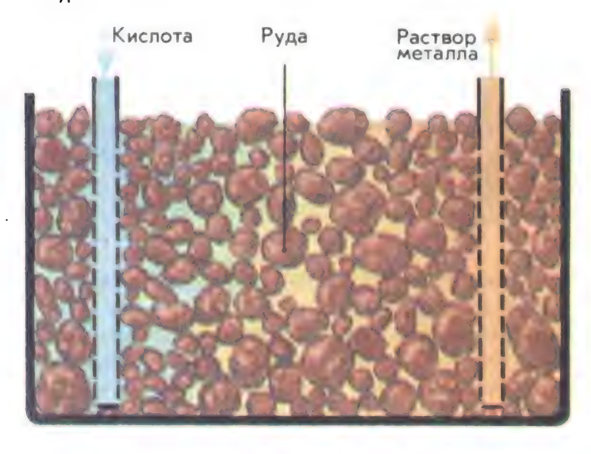
Еще в XVI в. ученый и врач Г. Агрикола, заложивший основы металлургии, автор сочинения «12 книг о металлах», призывал стремиться к тому, «чтобы добытую руду плавить с пользой для дела и получать из нее путем отделения шлаков чистые металлы». Это главная задача металлургии и в наши дни.

В трудах Агриколы записано: «Подвергая руду нагреванию, обжигу и прокаливанию, удаляют этим часть веществ, примешанных к металлу. Много отнимается примесей при дроблении руды в ступах, еще более при промывке, грохочении и сортировке. Однако этим путем нельзя еще отделить все, что скрывает металл от глаза. Плавка необходима, так как только посредством ее горные породы и затвердевшие соки (рассолы) отделяются от металлов, которые приобретают свойственный им цвет, очищаются и становятся во многих отношениях полезны человеку».

То, о чем говорится в этом отрывке,— и подготовка руды механическими и физико-химическими способами, и сама плавка как сложный физико-химический процесс высвобождения металла из соединений и смесей — и сейчас остается предметом металлургии. Лишь одно утверждение при всей его кажущейся бесспорности устарело: «Плавка необходима...».

Действительно, большинство металлов получают при плавке. Пирометаллургические процессы (от греческого слова «пир» — «огонь») — обжиг и плавка — очень широко применяются и в современной металлургии. На этих процессах основано получение самых крупных по объему производства металлур-

Выщелачивание металлов из руд с помощью серной кислоты — один из основных процессов гидрометаллургии.



Мартеновский цех Магнитогорского металлургического комбината имени В. И. Ленина.



Листопрокатный цех Днепропетровского металлургического завода имени Г. И. Петровского.



гических продуктов — *чугуна* и *стали*. Многие другие ценные металлы и *сплавы* тоже выплавляются. Но на рубеже XIX и XX вв. наряду с пирометаллургией появилась гидрометаллургия.

Пирометаллургические процессы основаны на *химических реакциях*. Так, обжиг бывает окислительным (см. *Сталь*), восстановительным, хлорирующим, сульфатизирующим... Сульфиды (соединения *серы* с металлами) *меди, свинца, цинка* подвергают окислительному обжигу, чтобы превратить сульфиды металлов в *оксиды*, а вредную для металла серу удалить в виде газообразного SO_2:

$$2MeS + 3O_2 = 2MeO + 2SO_2$$

Доменный процесс — типичный пример восстановительной плавки (см. *Чугун*; *Кокс и коксование*).

Главные процессы в гидрометаллургии — выщелачивание и *осаждение* металлов (или определенных их соединений) из *растворов, экстракция*, сорбция металлов ионообменными смолами (см. *Сорбционные процессы*). С помощью серной кислоты из концентратов выщелачивают *медь, цинк* и *уран*, с помощью соды — *молибден* и *вольфрам*. Гидрометаллургические способы применяются для извлечения главным образом редких, рассеянных, особо ценных металлов, но некоторые гидрометаллургические производства, например получение меди из окисленных руд, приобрели крупные промышленные масштабы.

В последние десятилетия стала развиваться еще одна весьма специфическая область гидрометаллургии. Как оказалось, некоторые микроорганизмы — их называют тиобактериями — в процессе жизнедеятельности окисляют сульфиды в сульфаты (соли серной кислоты), растворимость которых, как правило, выше растворимости исходных соединений. На опытных производствах такие бактерии уже стали помощниками гидрометаллургов, прежде всего при добыче меди.

Часто гидрометаллургические процессы предшествуют или сопутствуют пирометаллургическим — такое взаимодополнение экономически оправдано. Роль гидрометаллургии растет с каждым десятилетием, и получение металлов без огнедышащих печей уже стало реальностью.

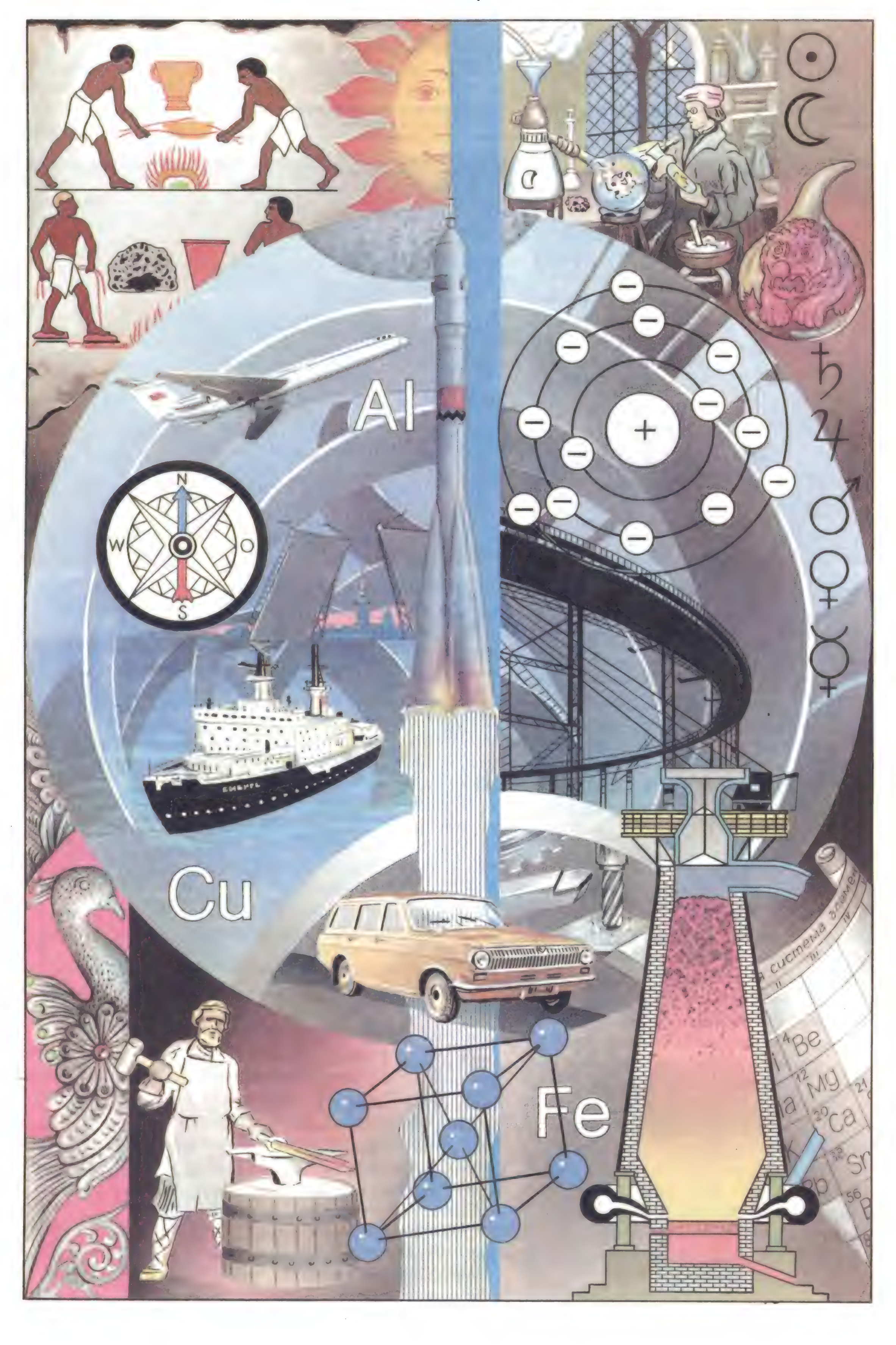
Металлы, полученные пирометаллургическим или гидрометаллургическим путем, проходят стадии очистки (рафинирования), термическую обработку с целью улучшения их физико-химических, чаще всего прочностных, свойств.

Особые виды металлургических процессов — электрометаллургия, порошковая металлургия и *металлотермия*.

МЕТАЛЛЫ

Химические элементы, образующие в свободном состоянии *простые вещества* с металлической связью (см. *Химическая связь*). Из 110 известных химических элементов (см. *Периодическая система химических элементов*) 88 — металлы и только 22 — неметаллы.

Такие металлы, как *золото, серебро* и *медь*, известны человеку с доисторических времен. В древние и средние века считали, что существует только 7 металлов (золото, серебро, медь, *олово, свинец,*


Al
Cu
Fe
N
W
O
S
Be
Mg
Ca

Металлы — химические элементы, способные отдавать внешние (валентные) электроны. В древности и в средние века было известно 7 металлов: золото, серебро, медь, олово, свинец, железо, ртуть. Многие века алхимики тщетно искали способы превращения металлов в золото. Железо служило для изготовления оружия и орудий труда. Свое ведущее место железо сохраняет и в наши дни Особенно широко оно используется в металлургии. Важную роль в современной технике играют алюминий, медь и другие металлы.

железо и *ртуть*). *М. В. Ломоносов* определял металл как «светлое тело, которое ковать можно» и относил к металлам золото, серебро, медь, олово, железо и *свинец*. *А. Лавуазье* в «Начальном курсе химии» (1789) упоминал уже 17 металлов. В начале XIX в. последовало открытие *платиновых металлов*, затем *щелочных, щелочноземельных* и ряда других.

Триумфом *периодического закона* было открытие металлов, предсказанных на его основе *Д. И. Менделеевым,— галлия, скандия* и *германия*. В середине XX в. с помощью *ядерных реакций* были получены *трансурановые элементы* — не существующие в природе радиоактивные металлы.

Современная *металлургия* получает свыше 60 металлов и на их основе более 5000 *сплавов*.

В основе структуры металлов лежит кристаллическая решетка из положительных *ионов*, погруженная в плотный газ подвижных *электронов*. Эти электроны компенсируют силы электрического отталкивания между положительными ионами и тем самым связывают их в твердые тела.

Такой тип химической связи называют металлической связью. Она обусловила важнейшие физические свойства металлов: пластичность, электропроводность, теплопроводность, металлический блеск.

Пластичность — это способность металлов изменять форму при ударе, прокатываться в тонкие листы и вытягиваться в проволоку. При этом происходит смещение атомов и ионов кристаллической решетки, однако связи между ними не разрываются, так как соответственно перемещаются и электроны, образующие связь. Пластичность металлов уменьшается в ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe. Золото, например, можно прокатывать в листы толщиной до 0,003 мм, которые используют для золочения.

Высокая электропроводность металлов объясняется присутствием свободных электронов, которые под влиянием даже небольшой разности потенциалов перемещаются от отрицательного полюса к положительному. С повышением температуры колебания ионов и атомов металлов усиливаются, что затрудняет движение электронов и тем самым приводит к уменьшению электропроводности. При низких же температурах колебательное движение ионов и атомов, наоборот, сильно уменьшается, и электропроводность возрастает. Вблизи абсолютного нуля электрическое сопротивление у металлов практически отсутствует. Лучший проводник электричества — серебро, за ним идут медь, золото, алюминий, железо. Также изменяется и теплопроводность металлов, которая вызвана как высокой подвижностью свободных электронов, так и колебательным движением ионов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры в массе металла. Металлический блеск тоже связан с наличием свободных электронов.

Из других физических свойств металлов наибольший практический интерес представляют плотность, температура плавления и твердость. Самый легкий из металлов — литий (плотность 0,53 г/см^3), самый тяжелый — осмий (22,6 г/см^3). Металлы с плотностью меньше 5 г/см^3 называются легкими, остальные — тяжелыми. Температуры плавления металлов различаются очень сильно: цезий и галлий можно расплавить теплом ладоней, а температура плавления вольфрама +3410° С. При обычных условиях единственный жидкий металл — ртуть. В парообразном состоянии все металлы одноатомны, их кристаллическая решетка разрушается.

Металлы различаются по твердости. Самый твердый из них — хром — режет стекло, а самые мягкие — калий, рубидий и цезий — легко режутся ножом. Прочность, температура плавления и твердость зависят от прочности металлической связи. Она особенно велика у тяжелых металлов.

В технике сплавы на основе железа, т. е. чугун, сталь, а также само железо называют черными металлами, все остальные металлы называются цветными. Существуют и другие классификации металлов (см. *Периодическая система химических элементов*).

Химические свойства металлов определяются слабой связью валентных электронов с ядром атома. Атомы сравнительно легко отдают их, превращаясь при этом в положительно заряженные ионы. Поэтому металлы являются хорошими восстановителями. В этом их главное и наиболее общее химическое свойство.

Очевидно, как восстановители металлы должны вступать в реакции с различными окислителями, среди которых могут быть простые вещества (неметаллы), кислоты, соли менее активных металлов и некоторые другие вещества. Соединения металлов с кислородом называются оксидами, с галогенами — галогенидами, с серой — сульфидами, с азотом — нитридами, с фосфором — фосфидами, с углеродом — боридами, с водородом — гидридами и т. д. Многие из этих соединений нашли важное применение в технике.

При взаимодействии металлов с кислотами окислителем является ион водорода H^+, который принимает электрон от атома металла:

$$Mg - 2\bar{e} = Mg^{2+}$$
$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$$

$$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$$

Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов (*ряду напряжений*) левее *водорода*, обычно вытесняют (восстанавливают) водород из разбавленных кислот типа HCl или H_2SO_4, а метал-

лы, стоящие правее водорода, его не вытесняют.

Взаимодействие металлов с водными растворами солей менее активных металлов можно иллюстрировать примером:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

В этом случае происходит отрыв электронов от атомов более активного металла — цинка и присоединение их ионами менее активного Cu^{2+}. Руководствуясь рядом стандартных электродных потенциалов, можно сказать, что металл вытесняет (восстанавливает) из растворов их солей многие следующие за ним металлы.

Активные металлы (щелочные и щелочноземельные) взаимодействуют и с водой, которая в этом случае выступает в роли окислителя.

Металлы, гидроксиды, которые амфотерны (см. *Амфотерность*), как правило, взаимодействуют с растворами и кислот, и щелочей.

Металлы могут образовывать химические соединения между собой. Такие соединения обычно образуют типичные металлы с металлами, обладающими слабыми металлическими свойствами, например определенные соединения натрия со свинцом:

$$Na_5Pb_2,\ NaPb,\ Na_2Pb,\ Na_4Pb$$

Соединения одних металлов с другими носят общее название интерметаллидов, *интерметаллических соединений*, или металлидов.

Рассмотренные свойства металлов, связанные с отдачей электронов в химических реакциях, называют металлическими. В различной степени ими обладают все химические элементы. О металлических свойствах судят, сопоставляя *электроотрицательности* элементов. Эта величина, выраженная в условных единицах, характеризует способность атома в молекуле притягивать электроны. Относительные значения электроотрицательностей элементов приведены в таблице на с. 300. Чем меньше электроотрицательность, тем сильнее выражены металлические свойства элементов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Подавляющее большинство сведений о веществах, их свойствах и химических превращениях получено с помощью химических или физико-химических экспериментов. Поэтому основным методом, применяемым химиками, следует считать химический эксперимент.

Традиции экспериментальной химии складывались веками. Еще тогда, когда химия не была точной наукой, в древние времена и в эпоху средневековья, ученые и ремесленники иногда случайно, а иногда и целенаправленно открывали способы получения и очистки многих веществ, находивших применение в хозяйственной деятельности: металлов, кислот, щелочей, красителей и т. д. Накоплению таких сведений немало способствовали алхимики (см. *Алхимия*).

Благодаря этому уже к началу XIX в. химики хорошо владели основами экспериментального искусства, в особенности методами очистки всевозможных жидкостей и твердых веществ, что позволило им совершить немало важнейших открытий. И все же наукой в современном смысле этого слова, точной наукой химия начала становиться только в XIX в., когда был открыт закон кратных отношений и разрабатывалось *атомно-молекулярное учение*. С этого времени химический эксперимент стал включать в себя не только изучение превращений веществ и способов их выделения, но и измерения различных количественных характеристик.

Современный химический эксперимент включает множество разнообразных измерений. Изменились и оборудование для постановки опытов, и химическая посуда. В современной лаборатории не встретишь самодельных реторт — на смену им пришло стандартное стеклянное оборудование, производимое промышленностью и приспособленное специально для выполнения той или иной химической процедуры. Стали стандартными и приемы работы, которые в наше время уже не приходится каждому химику изобретать заново. Описание наилучших из них, проверенных многолетним опытом, можно найти в учебниках и руководствах.

Методы изучения вещества сделались не только более универсальными, но и гораздо более разнообразными. Все большую роль в работе химика играют физические и физико-химические методы исследования, предназначенные для выделения и очистки соединений, а также для установления их состава и строения.

Классическая техника очистки веществ отличалась чрезвычайной трудоемкостью. Известны случаи, когда химики тратили на выделение индивидуального соединения из смеси годы труда. Так, соли *редкоземельных элементов* удавалось выделить в чистом виде лишь после тысяч дробных кристаллизаций. Но и после этого чистоту вещества далеко не всегда можно было гарантировать.

Современные методы *хроматографии* позволяют быстро отделить вещество от примесей (препаративная хроматография) и проверить его химическую индивидуальность (аналитическая хроматография). Кроме того, для очистки веществ широко применяются классические, но сильно усовершенствованные приемы *перегонки, экстракции* и кристаллизации, а также такие эффективные современные методы, как электрофорез, зонная плавка и т. д.

Задача, встающая перед химиком-синтетиком после выделения чистого вещества,— установить состав и строение его молекул — относится в значительной мере к *аналитической химии*. При традиционной технике работы она также была весьма трудоемкой. Практически в качестве единственного метода измерения применялся до этого элементный анализ, который позволяет установить простейшую формулу

соединения. Для определения истинной молекулярной, а также структурной формулы нередко приходилось изучать реакции вещества с различными реагентами; выделять в индивидуальном виде продукты этих реакций, в свою очередь устанавливая их строение. И так далее — пока на основании этих превращений строение неизвестного вещества не становилось очевидным. Поэтому установление структурной формулы сложного органического соединения нередко отнимало очень много времени, причем полноценной считалась такая работа, которая завершалась встречным синтезом — получением нового вещества в соответствии с установленной для него формулой.

Этот классический метод был чрезвычайно полезен для развития химии в целом. В наше время он применяется редко. Как правило, выделенное неизвестное вещество после элементного анализа подвергается исследованию с помощью *масс-спектрометрии*, *спектрального анализа* в видимом, ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах, а также ядерного магнитного резонанса. Для обоснованного вывода структурной формулы требуется применение целого комплекса методов, причем их данные обычно дополняют друг друга. Но в ряде случаев однозначного результата обычные методы не дают, и приходится прибегать к прямым методам установления структуры, например к рентгеноструктурному анализу.

Физико-химические методы находят применение не только в синтетической химии. Не меньшее значение они имеют и при изучении кинетики химических реакций, а также их механизмов. Основная задача любого опыта по изучению скорости реакции — точное измерение изменяющейся во времени, и притом обычно очень небольшой, концентрации реагирующего вещества. Для решения этой задачи в зависимости от природы вещества можно использовать и хроматографические методы, и различные виды спектрального анализа, и методы электрохимии (см. *Аналитическая химия*).

Совершенство техники достигло такого высокого уровня, что стало возможным точное определение скорости даже «мгновенных», как полагали раньше, реакций, например образования молекул воды из катионов водорода H^+ и анионов OH^-. При начальной концентрации обоих ионов, равной 1 моль/л, время этой реакции составляет несколько стомиллиардных долей секунды.

Физико-химические методы исследования специально приспосабливают и для обнаружения короткоживущих промежуточных частиц, образующихся в ходе химических реакций. Для этого приборы снабжают либо быстродействующими регистрирующими устройствами, либо приставками, обеспечивающими работу при очень низких температурах. Такими способами успешно фиксируют спектры частиц, продолжительность жизни которых при обычных условиях измеряется тысячными долями секунды, например свободных радикалов.

Кроме экспериментальных методов в современной химии широко применяются расчеты. Так, термодинамический расчет реагирующей смеси веществ позволяет точно предсказать ее равновесный состав (см. *Равновесие химическое*).

Расчеты молекул на основе квантовой механики и *квантовой химии* стали общепризнанными и во многих случаях незаменимыми. Эти методы опираются на весьма сложный математический аппарат и требуют применения самых совершенных электронных вычислительных машин — ЭВМ. Они позволяют создавать модели электронного строения молекул, которые объясняют наблюдаемые, измеримые свойства малоустойчивых молекул или промежуточных частиц, образующихся в ходе реакций.

Методы исследования веществ, разработанные химиками и физико-химиками, приносят пользу не только в химии, но и в смежных науках: физике, биологии, геологии. Без них уже не могут обойтись ни промышленность, ни сельское хозяйство, ни медицина, ни криминалистика. Физико-химические приборы занимают почетное место на космических аппаратах, с помощью которых исследуются околоземное пространство и соседние планеты.

Поэтому знание основ химии необходимо каждому человеку независимо от его профессии, а дальнейшее развитие ее методов — одно из важнейших направлений научно-технической революции.

МОЛЕКУЛА

Молекулой называют наименьшую частицу вещества, обладающую его химическими свойствами.

Молекула состоит из *атомов*, а точнее, из атомных ядер, окруженных внутренними *электронами*, тогда как внешние, валентные электроны участвуют в образовании *химических связей*.

А, например, в случае *инертных газов* понятия атома и молекулы совпадают.

Каждая молекула имеет определенный качественный и количественный состав. Так, молекула воды состоит из атомов водорода и кислорода (качественный состав), причем в ней содержится один атом кислорода и два атома водорода (количественный состав). Иногда количественный состав молекул выражают в процентах (по массе): в H_2O—11,1% водорода и 88,9% кислорода.

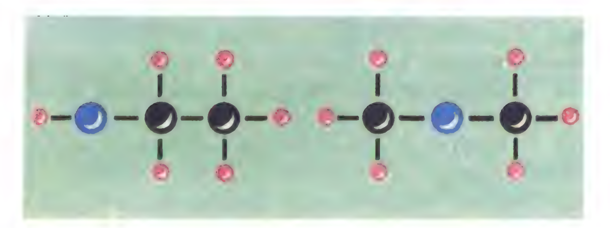
Кроме состава молекулы характеризуются определенной структурой или строением. Часто термины «структура» и «строение» отождествляют, иногда же их различают, говоря о «ядерной структуре» и «электронном строении» молекул. Но в любом случае необходимо четко оговаривать, о чем идет речь: о взаимном расположении и перемещении атомных ядер или же о распределении электронной плотности.

Атомы в молекулах связаны в определенном поряд-

Различные топологические типы молекул (*слева направо*): молекула бензола C_6H_6, молекула пентахлорида фосфора PCl_5, молекула — «клетка» — димерного оксида фосфора (V) P_4O_{10}.

Графические формулы молекул диметилового эфира и этанола, иллюстрирующие различия в их топологии (*слева*).

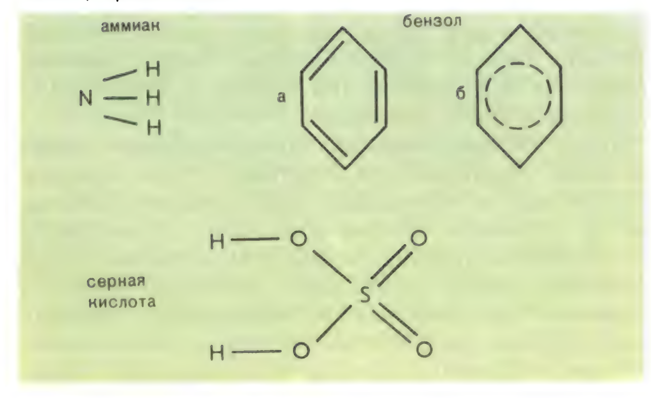
Вращение катиона Li^+ вокруг тетраэдрического аниона BH_4^- (*справа*).



ке. Так, в молекуле аммиака NH_3 каждый атом водорода соединен одной ковалентной связью с атомом азота; между самими водородными атомами химическая связь отсутствует (последнее, правда, не означает, что между химически несвязанными атомами отсутствует вообще всякое взаимодействие (см. *Химическая связь*). Наличие связей между одними атомами и отсутствие их между другими изображают в виде так называемых графических, или структурных, формул (см. рис. на с. 146, *внизу*).

В последнее время в химической литературе все чаще употребляют термин «топология молекул». Топология — это раздел математики, изучающий свойства тел, не зависящие от их формы и размеров.

Графические формулы аммиака, бензола, серной кислоты.



Эти свойства называют неметрическими. Молекулы обладают как метрическими свойствами (длины химических связей, углы между ними и др.), так и неметрическими (молекула может быть циклической, скажем бензол, или нециклической, *н*-бутан; иметь центральный атом, окруженный лигандами,— PCl_5, или представлять собой как бы «клетку» (см. рис на с. 146, *вверху*) и т. д.). Под топологией молекулы понимают совокупность ее неметрических свойств.

Топология молекулярных систем тесно связана с их свойствами. Например, молекулы этанола и диметилового эфира топологически различны (рис. на с. 146, *в середине, слева*), что позволяет понять разницу в некоторых свойствах этих соединений (этанол может давать реакции с участием группы OH и водорода этой группы, эфир — нет и т. д.). Но свойства молекул зависят не только от их топологии, но и от других факторов (геометрии молекулы, распределения электронной плотности в ней и др., см. *Стереохимия*).

В последние годы внимание ученых привлек новый класс молекулярных систем — так называемые нежесткие молекулы. Как известно, ядра в молекулах движутся. В силу резкого различия в массах ядер и электронов ядерные движения (колебания) происходят намного медленнее электронных, поэтому можно считать, что электроны в молекулах движутся в поле неподвижных атомных ядер. Конечно, такое допущение является приближением, которое называется адиабатическим. Для многих молекул, где ядра совершают небольшие по амплитуде колебания около определенных положений в пространстве, адиабатическое приближение вполне прием-

лемо. Такие молекулы называют структурно-жесткими, например CH_4, H_2O и т. д. Однако есть молекулы, их называют нежесткими, в которых ядра совершают значительные перемещения. В подобных случаях понятие о неизменной равновесной геометрии молекулы теряет смысл. Например, в борогидриде лития $LiBH_4$ катион Li^+ как бы обращается вокруг аниона BH^-_4 (см. рис. на с. 146, *в середине, справа*). Разумеется, чтобы ион Li^+ смог начать подобное «путешествие», молекула должна получить определенную энергию. Для нежестких молекул эта энергия невелика: для $LiBH_4$ она составляет около 16 кДж/моль, т. е. во много раз меньше энергии химической связи. Другим примером нежесткой молекулы может служить аммиак NH_3. Возвращаясь к «обычным», жестким молекулам, следует отметить, что при одном и том же составе они могут иметь различную топологию и геометрию, т. е. давать разного типа изомеры (см. *Изомерия*; *Таутомерия*).

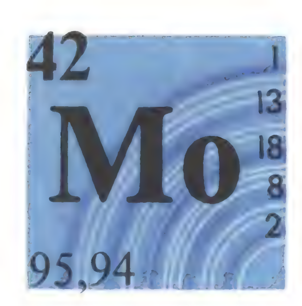
Структура и даже состав молекул могут изменяться при изменении агрегатного состояния вещества и внешних условий, главным образом температуры и давления. Например, в газообразном оксиде азота (V) существуют отдельные молекулы N_2O_5, тогда как в твердом состоянии в узлах кристаллической решетки этого оксида находятся ионы NO_2^+ и NO_3, т. е. можно сказать, что твердый N_2O_5 — это соль — нитрат нитрония.

В твердом теле молекулы могут сохранять или не сохранять свою индивидуальность. Так, большинство органических соединений образуют молекулярные кристаллы, в узлах решеток которых находятся молекулы, связанные друг с другом относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В ионных (например, NaCl) и атомных (алмаз, графит) кристаллах нет отдельных молекул, и весь кристалл — это как бы одна гигантская молекула. Правда, в последнее время в теории твердого тела начали широко использовать молекулярные модели, однако это потребовало некоторого пересмотра понятия элементарной ячейки кристалла (см. *Кристаллохимия*).

Изучение строения и свойств молекул имеет фундаментальное значение для естествознания в целом.

МОЛИБДЕН

Молибден (лат. Molybdaenum) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 42, атомная масса 95,94.



В 1778 г. шведский химик *К. Шееле* исследовал минерал, который мы теперь называем молибденитом (MoS_2). Этот минерал растворялся в концентрированной азотной кислоте, и образовывалось белое вещество (MoO_3). Ученый предположил, что в этой «особой белой земле» содержится новый элемент. В 1782 г. шведский химик П. Гьельм получил новый металл, прокаливая белый порошок с древесным углем. Но этот металл имел вид загрязненного примесями порошка. Чистый молибден получил *И. Берцелиус* в 1817 г.

Его назвали молибденом — от греческого названия *свинца* — «молибдос». Причем здесь свинец? Дело в том, что свинец способен оставлять темный след на бумаге. Та же способность есть и у молибденита — минерала, из которого выделили молибден. В середине XVIII в. этот минерал не отличали от графита и от другого минерала — свинцового блеска PbS, которым тоже чертили, писали.

Молибден — металл сравнительно редкий, примерно $1{,}1 \cdot 10^{-4}\%$ от общей массы земной коры. Молибденит MoS_2 — основной минерал, из которого получают этот элемент.

Молибден — серебристо-белый металл (плотность 10,2 г/см^3, $t_{пл} = 2620°$ C, $t_{кип}$ ок. 4800° C), по тугоплавкости уступает только *вольфраму, рению* и *танталу*, но он более пластичен, чем вольфрам, и легче поддается обработке.

При комнатной температуре молибден химически устойчив, но при нагревании на воздухе он превращается в белый порошок — молибденовый ангидрид MoO_3. К действию щелочей молибден устойчив, из кислот он растворяется лишь в азотной и в царской водке (смеси 1 объема азотной и 3 объемов концентрированной соляной кислоты).

В своих соединениях молибден проявляет степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Наиболее стойкими являются соединения молибдена со степенью окисления +6.

Важнейшие из них — *соли* молибденовой кислоты H_2MoO_4 (молибдаты).

Больше всего молибдена идет в черную *металлургию* для получения легированных сталей. Стали с добавкой молибдена становятся более жаропрочными, твердыми, упругими. Необходим этот металл и в других отраслях промышленности. Резцы из молибденовой стали закаляются в процессе работы. Из молибдена, а не из более тугоплавкого вольфрама делают металлические крючки, впаянные в стеклянный столбик электрических ламп. На эти крючки и подвешивается вольфрамовая нить. Почему это возможно? Причина в исключительно малом коэффициенте теплового расширения молибдена при нагревании.

По этой характеристике молибден не знает себе равных.

Из чистого молибдена изготовляют детали электронных ламп и ламп накаливания — аноды, сетки, катоды, вводы тока, держатели нитей накала.

После освоения производства крупных заготовок молибден стали использовать (в чистом виде или с легирующими добавками других металлов) в тех случаях, когда необходимо сохранение прочности при высоких температурах, например для изготовления деталей ракет и других летательных аппаратов. Молибден применяют как конструкционный материал в энергетических ядерных реакторах, так как он имеет сравнительно малое сечение захвата тепловых нейтронов. Важную роль молибден играет в составе жаропрочных и кислотоустойчивых сплавов, где он сочетается главным образом с *никелем, кобальтом* и *хромом.*

Соединения молибдена используются как смазочные материалы, в производстве красок и лаков, в качестве катализаторов в химической и нефтяной промышленности и т. д.

Молибден, так же как и *железо, медь, марганец, бор, цинк* и *кобальт*, принадлежит к числу микроэлементов. Незначительные количества его увеличивают активность клубеньковых бактерий, и благодаря этому растения лучше усваивают *азот.*

МОНОМЕРЫ

Мономеры — низкомолекулярные (с небольшой молекулярной массой) соединения, молекулы которых способны вступать в реакции *полимеризации* или *поликонденсации.* Название их происходит от греческого слова «мономерос» — «одночастный». Известно два типа мономеров — полимеризационные и поликонденсационные, в соответствии с двумя типами химических реакций получения *полимеров.*

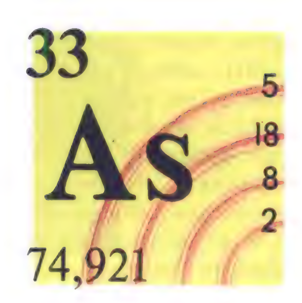
В молекулах мономеров первого типа есть либо кратные связи (например: $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$; сюда же относятся ацетиленовые углеводороды, *альдегиды* и др.), либо циклические группировки, способные раскрываться в процессе полимеризации (к таким мономерам принадлежит, в частности, капролактам, являющийся исходным сырьем для получения капрона).

Для молекул второго типа характерно наличие не менее двух одинаковых или разных функциональных групп: гидроксильных —OH, карбоксильных — COOH, аминных — NH_2 и других, посредством которых и происходит «наращивание» макромолекулы.

Реакции образования полимеров идут иногда с огромной скоростью, за доли секунды и даже со взрывом. Поэтому при получении и хранении мономеров тщательно следят за их чистотой, а в некоторых случаях добавляют в мономер ингибиторы — вещества, предупреждающие самопроизвольную полимеризацию.

МЫШЬЯК

Мышьяк (лат Arsenicum) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 33, атомная масса 74,921.



Мышьяк относится к числу элементов, точная дата открытия которых не установлена. Считают, что первым свободный мышьяк получил немецкий алхимик Альберт Больштедтский в середине XIII в. (см. *Алхимия*). Не исключено, что мышьяк был известен и алхимикам Древнего Востока. Знаменитый арабский алхимик Джабир ибн Гайан еще в VIII в. работал с оксидом мышьяка As_2O_3, а его восстановить несложно.

В природе этот элемент встречается в соединениях с *металлами* и *серой.* Самый распространенный минерал — мышьяковый колчедан FeAsS. Всего в земной коре по массе содержится $1{,}7 \cdot 10^{-4}$% мышьяка.

Чистый мышьяк похож на многие металлы: металлический блеск на свежем изломе, цвет — белый, как у олова, или сероватый. На воздухе мышьяк окисляется и быстро тускнеет. Расплавить его при нормальном давлении нельзя: он возгоняется, не плавясь, при 615° C. Его плотность 5,72 г/см^3 (при 20° C).

По химическим свойствам мышьяк больше всего похож на *фосфор.* Как и фосфор, мышьяк существует в нескольких аллотропических модификациях; наиболее известны желтый мышьяк и серый, металлический (см. *Аллотропия*).

Все слышали о том, что мышьяк — яд. Между тем чистый мышьяк не так ядовит, но очень ядовиты его соединения, в том числе и покрывающая его оксидная пленка. Однако в состав некоторых лекарственных препаратов входят неорганические и органические соединения мышьяка.

Применение мышьяка и его соединений в промышленности ограничено из-за их ядовитости: мышьяк входит в состав некоторых *сплавов* и соединений, например арсенида галлия GaAs, используемых в полупроводниковой технике.

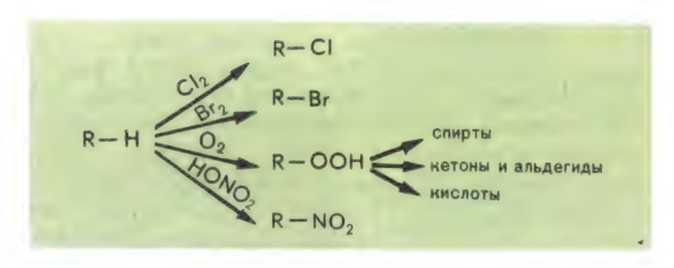


НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Насыщенные углеводороды — класс *углеводородов*, в молекулах которых атомы *углерода* соединены друг с другом и атомами *водорода* простыми связями (см. *Органическая химия*). Все валентности атомов углерода в них насыщены до предела атомами водорода, поэтому их называют еще предельными углеводородами, а также парафинами и чаще всего — алканами.

Простейший насыщенный углеводород — метан CH_4. Метан и его гомологи — этан, пропан, бутан, а также изобутан при комнатной температуре являются газами (см. *Гомология*). Углеводороды с большей молекулярной массой — жидкости или твердые вещества.

Химические связи в молекулах насыщенных углеводородов обладают малой полярностью (см. *Химическая связь*). По этой причине соединения не взаимодействуют с полярными реагентами, но вступают в реакции, протекающие по радикальному механизму (см. *Радикалы свободные*). Так они хлорируются, бромируются, окисляются, нитруются азотной кислотой.



Насыщенные углеводороды поглощаются некоторыми простейшими организмами и под действием их *ферментов* превращаются в *белки*. Такой синтез белка очень эффективен и поэтому используется в микробиологической промышленности.

При нагревании в присутствии металлических и оксидных катализаторов насыщенные углеводороды образуют олефины, диены и даже *ароматические соединения*:

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_2=CH_2$$
$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{-H_2} CH_2=CH-CH=CH_2$$
$$CH_3—(CH_2)_5—CH_3 \xrightarrow{-4H_2} C_6H_5—CH_3$$

Высокотемпературное нагревание насыщенных углеводородов приводит к их распаду на насыщенные и *ненасыщенные углеводороды* с меньшей молекулярной массой, например:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{\sim 450^\circ C} CH_2=CH_2 + CH_3-CH_3$$

Этот процесс, называемый крекингом, нашел широкое использование в *нефтехимии*, в частности для получения важнейших *мономеров* — этилена и пропилена.

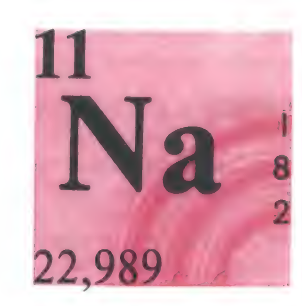
Насыщенные углеводороды — важное сырье *химической промышленности*, а также топливо для двигателей внутреннего сгорания и других энергетических установок.

Основной источник насыщенных углеводородов — нефть и природный газ. В лабораториях их можно получить пиролизом солей *карбоновых кислот* в присутствии *оснований*, гидрированием (соединением с водородом) ненасыщенных углеводородов и другими способами:

$$R-C(=O)ONa + NaOH \rightarrow RH + Na_2CO_3$$
$$R-C(=O)O^- \xrightarrow{-\bar{e}} R-C(=O)O^{\cdot} \xrightarrow{-CO_2} R^{\cdot};\quad R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R-R$$
$$CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$$

НАТРИЙ

Натрий (лат. Natrium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 11, атомная масса 22,989; относится к *щелочным металлам*.



Натрий — самый распространенный в природе щелочной металл, один из наиболее распространенных в природе элементов — 2,5% от массы земной коры. Натрий входит в состав гранитов, базальтов, полевых шпатов, множества минералов, содержится в морской воде. Самые известные его природные соединения — галит (каменная соль) $NaCl$ и мирабилит (глауберова соль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

В 1807 г. английский химик и физик *Г. Дэви* впервые получил его в виде металла при электролизе расплавленного едкого натра $NaOH$. Дэви же первым изучил его свойства.

Натрий — мягкий, легче воды, серебристо-белый

металл (плотность 0,968 г/см³, $t_{пл}$ = 97,98° C, $t_{кип}$ = = 882,9° C). Он очень активен, бурно реагирует с *водой*, горит в *кислороде, фторе, хлоре.* Как и *калий*, натрий реагирует со всеми *неметаллами*, кроме *инертных газов.*

Натрий активно участвует в минеральном обмене в организмах животных и человека. Он содержится в эритроцитах крови — красных кровяных тельцах, в сыворотке, пищеварительных соках, играет важную роль в водно-солевом обмене и поддержании кислотно-щелочного равновесия. Присутствует натрий и в тканях растений, однако роль этого элемента в жизни растительных организмов изучена еще не до конца. Натрий входит в состав многих лекарственных препаратов, в том числе таких широко распространенных, как питьевая сода, норсульфазол. Многие *антибиотики* используются в медицинской практике главным образом в виде натриевых *солей.*

Жидкий натрий служит теплоносителем в атомных реакторах некоторых конструкций. Металлическим натрием восстанавливают из соединений такие ценные металлы, как *цирконий, тантал, титан.* Первый в мире промышленный способ производства синтетического каучука, разработанный *С. В. Лебедевым*, предусматривал использование натриевого катализатора. Участвует натрий и в некоторых процессах органического синтеза. (см. *Синтез химический*).

Многие соединения натрия — важные продукты *химической промышленности.* Это в первую очередь едкий натр $NaOH$, кальцинированная сода Na_2CO_3 и питьевая сода $NaHCO_3$, натриевая селитра $NaNO_3$, сульфат натрия Na_2SO_4.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Это реакция *кислот* с *основаниями*, приводящая к образованию *солей*:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$H_3PO_4 + 3KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$$
$$(CH_3)_3N + CH_3COOH \rightarrow (CH_3)_3NHOOCCH_3$$

Реакцию нейтрализации обычно проводят титрованием — постепенным добавлением раствора одного из реагентов к раствору другого, например раствора соляной кислоты HCl к раствору гидроксида натрия $NaOH$. За прохождением реакции можно наблюдать по изменению окраски индикатора. В растворе $NaOH$ фиолетовая лакмусовая бумажка синеет, а по мере того как малыми порциями подливается раствор соляной кислоты HCl, лакмус снова становится фиолетовым. Отсюда можно сделать вывод, что в результате данной реакции раствор стал нейтральным, т. е. в нем нет ни щелочи (иначе индикатор приобрел бы синий цвет), ни кислоты (в этом случае лакмус окрасился бы в красный цвет).

Реакции нейтрализации помогают определять в лаборатории свойства растворимых *гидроксидов*: если они вступают в реакцию нейтрализации со щелочами, их относят к кислотам; если реагируют с кислотами, то относят к основаниям.

Амфотерные соединения, обладающие свойствами и кислот, и оснований, например *аминокислоты*, способны к взаимной нейтрализации групп одной молекулы. При этом образуются так называемые внутренние соли:

$$H_2NCH_2COOH \rightleftarrows H_3N^+CH_2COO^-$$

НЕЙТРОН

Нейтрон — элементарная частица с массой 1838,6 массы *электрона* и нулевым зарядом; составная часть всех атомных ядер, за исключением ядра легкого *изотопа* водорода — протия. Свободный нейтрон распадается на протон и электрон с периодом полураспада около 12 мин. Нейтрон сыграл колоссальную роль в развитии ядерной физики. С его помощью было осуществлено множество различных *ядерных реакций*, открыто деление *урана.* Он способствовал разработке современной протон-нейтронной модели ядра.

Существование нейтрона предсказал в начале 20-х гг. нашего столетия английский физик Э. Резерфорд, но открыт он был лишь в 1932 г. учеником Резерфорда Дж. Чедвиком, удостоенным за свое открытие Нобелевской премии. Бомбардируя бериллий α-частицами, Чедвик обнаружил новый вид излучения с гораздо большей проникающей способностью, чем у γ-лучей. Оказалось, что это излучение состоит из частиц, не несущих электрического заряда и обладающих почти такой же массой, как и протон. Почти одновременно с Чедвиком к этому же открытию вплотную подошли И. и Ф. Жолио-Кюри. Они проводили аналогичный эксперимент, но неточно объяснили его результаты.

НЕМЕТАЛЛЫ

Неметаллы — химические элементы, которые образуют в свободном состоянии простые вещества (см. *Простое вещество*), не обладающие физическими и химическими свойствами *металлов.* В *периодической системе химических элементов* 22 неметалла. Это *водород, бор, углерод, азот, кислород, фтор, кремний, фосфор, сера, хлор, мышьяк, селен, бром, теллур, иод, астат* и 6 *инертных*

газов — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон.

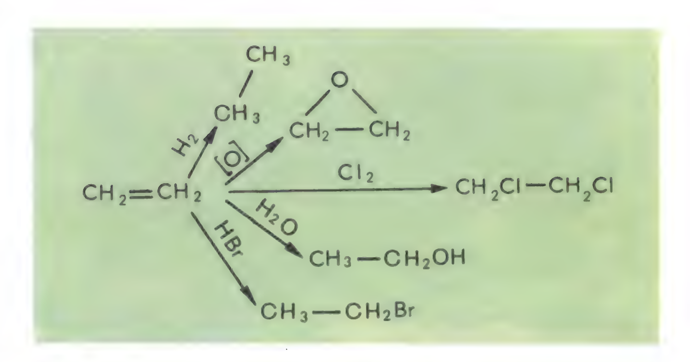
Для большинства неметаллов характерна способность присоединять электроны, быть окислителями в *окислительно-восстановительных реакциях*. В этом их главное отличие от металлов. Наиболее типичные неметаллы — *галогены*. Типичные неметаллы, реагируя с металлами, образуют соединения, связь в которых в основном ионная, например KCl, CaO (см. *Химическая связь*). Неметаллы, реагируя между собой, могут образовывать соединения с ковалентными связями (Cl_3N, ClF, CS_2 и др.).

НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Непредельные, ненасыщенные углевороды — большая группа *углеводородов*, в молекулах которых два или несколько атомов *углерода* связаны между собой кратными связями (двойными или тройными). К ним относятся: алкены, или олефины, простейший представитель — *этилен* $CH_2{=}CH_2$, общая формула C_nH_{2n}; алкины, или ацетиленовые углеводороды, простейший представитель — ацетилен $CH{\equiv}CH$, общая формула C_nH_{2n-2}; алкадиены, алкатриены и другие вещества высокой ненасыщенности. Наиболее подробно изучены алкадиены-1,3, часто называемые сопряженными диенами, дивинил и изопрен:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2, \quad CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

Непредельные углеводороды склонны присоединять *водород*, *кислород*, *галогены*, *воду*, галогеноводородные *кислоты* и другие реагенты. Например:



Для активации многих реакций используют катализаторы. Так, присоединение водорода — гидрирование — ускоряется никелем, платиной и другими металлами, адсорбирующими на своей поверхности реагенты (см. *Сорбционные процессы*). В процессе адсорбции реагенты активируются, что и ускоряет реакцию. Присоединение полярных реагентов (см. *Химическая связь*), например воды,— гидратация —

АЛЕКСЕЙ ЕВГРАФОВИЧ ФАВОРСКИЙ (1860—1945)



Алексей Евграфович Фаворский — советский ученый, химик-органик, академик. В 1882 г. он окончил Петербургский университет и затем работал там же в лабораториях *А. М. Бутлерова* и *Д. И. Менделеева*. Много лет он занимался преподавательской деятельностью, будучи профессором Петербургского (с 1924 г.— Ленинградского) университета, Ленинградского химико-технологического института.

Фаворский участвовал в создании Института органической химии Академии наук СССР и в 1934—1938 гг. возглавлял его. В 1938—1945 гг. он руководил кафедрой высокомолекулярных соединений в Ленинградском университете. В течение 45 лет Фаворский был ответственным редактором химической части «Журнала Русского физико-химического общества» (с 1931 г.— «Журнал общей химии»).

Основные труды ученого посвящены химии *ненасыщенных углеводородов*: изомерным превращениям в свете *теории химического строения* А. М. Бутлерова, химии ацетилена и др. Он открыл реакции *присоединения* спиртов и ацетона к ацетилену и его производным (реакция Фаворского) с образованием простых виниловых спиртов и третичных ацетиленовых спиртов, изучал реакции *полимеризации* виниловых эфиров и винилэтенилкарбинола.

А. Е. Фаворский создал научную школу химиков-органиков, внесшую большой вклад в разработку методов *химического синтеза* многих непредельных соединений: поливиниловых эфиров, карбинольного клея, синтетического каучука (см. *Каучуки и эластомеры, С. В. Лебедев*) и др.

За свою научную деятельность А. Е. Фаворский был удостоен звания Героя Социалистического Труда, лауреата Государственной премии СССР.

ускоряется сильными кислотами. Роль таких катализаторов иная. Их протоны образуют комплексы с углеводородами за счет их π-электронов. Такие комплексы в химическом отношении очень активны и легко взаимодействуют с донорами *электронов*, в данном случае — с атомами кислорода в молекулах воды:

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \rightarrow CH_2{-}CH_2 \,(H^+) \rightarrow CH_3{-}CH_2 \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\rightarrow CH_3{-}CH_3{-}\overset{+}{O}(H)(H) \rightarrow CH_3{-}CH_2OH + H^+$$

Протон вступил в первую стадию реакции и выделился в неизменном виде после окончания последней стадии. Такой цикл может повторяться множество раз.

К процессам *присоединения* относится и *полимеризация* непредельных углеводородов. Алкены образуют высокомолекулярные насыщенные углеводороды, сопряженные диены — частично ненасыщенные (каучуки, см. *Каучуки и эластомеры*):

$$nCH_2{=}CH_2 \rightarrow (—CH_2—CH_2—)_n$$

$$nCH_2{=}CH—CH{=}CH_2 \rightarrow (—CH_2—CH{=}$$
$${=}CH—CH_2—)_n$$

Эти реакции также ускоряются специальными катализаторами.

Непредельные углеводороды могут вступать и в реакции *замещения*, широко используемые в лабораторной практике и в промышленности. Например, пропилен при высокой температуре хлорируется по месту метильной группы:

$$CH_2{=}CH—CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2{=}CH—CH_2Cl +$$
$$+ HCl$$

Ацетилен и алкилацетилен замещают атом водорода при тройной связи на металл:

$$2R—C{\equiv}C—H + 2Na \rightarrow 2R—C{\equiv}C—Na + H_2\uparrow$$

Реакция объясняется повышенной активностью этих углеводородов в звене $\equiv C—H$.

Для *химического синтеза* непредельных углеводородов используются разные реакции, среди них все большее значение приобретают термические и каталитические процессы дегидрирования:

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_2{=}CH_2$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_3—CH_2—CH{=}$$
$${=}CH_2 \xrightarrow{t^\circ} CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$$

$$CH_4 \xrightarrow{\text{эл. разряд}} CH{\equiv}CH$$

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

У этой науки было и другое название, ныне почти забытое: минеральная химия. Оно достаточно четко определяло содержание науки: изучение веществ, главным образом твердых, которые составляют мир неживой природы. Анализ природных неорганических веществ, прежде всего минералов, позволил в XVIII—XIX вв. открыть большое количество элементов, существующих на Земле. И каждое такое открытие давало неорганической химии новый материал, расширяло количество объектов для ее исследований.

Название «неорганическая» прочно закрепилось в научном языке тогда, когда стала интенсивно развиваться *органическая химия*, изучавшая природные и синтетические органические вещества. Их число в XIX в. стремительно возрастало с каждым годом, потому что синтезировать новые органические соединения было легче и проще, чем неорганические. И теоретическая база у органической химии долгое время была солиднее: достаточно назвать бутлеровскую *теорию химического строения* органических соединений. Наконец, разнообразие органических веществ оказалось проще четко классифицировать.

Все это на первых порах привело к разграничению объектов исследования двух основных разделов химической науки. Органическую химию стали определять как область химии, изучающую углеродсодержащие вещества. Уделом же неорганической оказывалось познание свойств всех прочих химических соединений. Это различие сохранилось и в современном определении неорганической химии: науки о химических элементах и образуемых ими простых и сложных химических соединениях. Всех элементов, кроме *углерода*. Правда, всегда делают оговорку, что некоторые простые соединения углерода — оксиды и их производные, карбиды и некоторые другие — должны быть причислены к неорганическим веществам.

Однако стало очевидным, что резкого разграничения между неорганикой и органикой нет. В самом деле, ведь известны такие обширные классы веществ, как *элементоорганические* (в особенности металлоорганические) и *координационные* (комплексные) *соединения*, которые не просто однозначно отнести ни к органической, ни к неорганической химии.

Неорганическая химия изучает мир неживой природы — химические элементы и образуемые ими химические соединения.



История научной химии началась с неорганики. И потому не удивительно, что именно в русле неорганической химии возникли важнейшие понятия и теоретические представления, способствовавшие развитию химии в целом. На материале неорганической химии была разработана кислородная теория *горения*, установлены основные стехиометрические законы (см. *Стехиометрия*), наконец, создано атомно-молекулярное учение. Сравнительное изучение свойств элементов и их соединений и закономерностей изменения этих свойств по мере увеличения атомных масс привело к открытию *периодического закона* и построению *периодической системы химических элементов,* которая стала важнейшей теоретической основой неорганической химии. Способствовало ее прогрессу и развитие производства многих практически важных веществ — кислот, соды, минеральных удобрений. Заметно вырос престиж неорганической химии после осуществления промышленного синтеза аммиака.

Тормозом для развития химии вообще, а неорганической в особенности было отсутствие точных представлений о строении атомов. Создание теории строения атомов имело для нее колоссальное значение. Теория объяснила причину периодического изменения свойств элементов, способствовала появлению теорий *валентности* и представлений о природе *химической связи* в неорганических соединениях, понятия об ионной и ковалентной связи. Более глубокое понимание природы химической связи было достигнуто в рамках *квантовой химии.*

Так неорганическая химия стала строгой теоретической дисциплиной. Но постоянно совершенствовалась и техника эксперимента. Новое лабораторное оборудование позволяло применять для химических синтезов неорганических соединений температуры в несколько тысяч градусов и близкие к абсолютному нулю; использовать давления в сотни тысяч атмосфер и, наоборот, проводить реакции в условиях глубокого вакуума. Действие электрических разрядов, излучений большой интенсивности также было взято на вооружение химиками-неорганиками. Больших успехов достиг каталитический неорганический синтез.

Почти все известные химические элементы, не только существующие на Земле, но и полученные в *ядерных реакциях*, находят практическое применение. Например, *плутоний* стал основным *ядерным горючим*, и его химия изучена, пожалуй, полнее, чем многих других элементов менделеевской системы. Но чтобы практика сочла возможным использовать какой-либо химический элемент, химики-неорганики предварительно должны были всесторонне познать его свойства. Особенно это касается так называемых редких элементов.

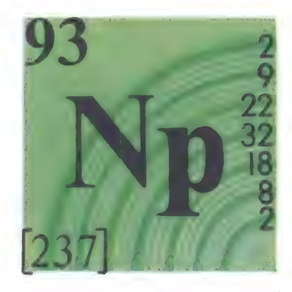
Перед современной неорганической химией стоят две основные задачи. Объектами исследования первой из них являются атом и молекула: важно знать, как связаны свойства веществ со строением атомов и молекул. Здесь неоценимую помощь оказывают различные физические методы исследования (см. *Физическая химия*). Идеи и представления физической химии давно используются химиками-неорганиками.

Вторая задача — разработка научных основ получения неорганических веществ и материалов с заранее заданными свойствами. Такие неорганические соединения необходимы новой технике. Ей нужны вещества жаростойкие, имеющие высокую механическую прочность, устойчивые по отношению к самым агрессивным химическим реагентам, а также вещества очень высокой степени чистоты, полупроводниковые материалы и т. д. Постановке экспериментов здесь предшествуют строгие и сложные теоретические расчеты, и для их проведения часто используются электронные вычислительные машины. Во многих случаях неорганической химии удается правильно предсказать, будет ли предполагаемый продукт синтеза обладать требуемыми свойствами.

Объем исследований в неорганической химии сейчас настолько велик, что в ней сформировались самостоятельные разделы: химии отдельных элементов (например, химия *азота*, химия *фосфора*, химия *урана*, химия *плутония*) или их определенных совокупностей (химия переходных металлов, химия *редкоземельных элементов*, химия *трансурановых элементов*). В качестве самостоятельных объектов исследования могут рассматриваться различные классы неорганических соединений (скажем, химия *гидридов*, химия *карбидов*). Этим отдельным «ветвям» и «веточкам» могучего «древа» неорганической химии ныне посвящаются специальные монографии. И конечно же, возникают и будут возникать новые разделы этой древней и всегда молодой науки. Так, в последние десятилетия возникли химия полупроводников и химия *инертных газов*.

НЕПТУНИЙ

Нептуний (лат. Neptunium) — искусственно синтезированный радиоактивный химический элемент с атомным номером 93; относится к *актиноидам*.



В литературе не раз появлялись сообщения об открытии в природе первого из *трансурановых элементов*, но все они оказывались ошибочными. Это происходило потому, что ученые считали: продолжительность жизни элемента № 93 может быть сравнима со временем жизни *урана*, тогда присутствие нептуния в земных минералах было бы вероятным.

Сейчас, когда искусственно синтезировано 15 *изотопов* нептуния, очевидно, что эти надежды были беспочвенны. Самый долгоживущий изотоп ^{237}Np имеет период полураспада $2{,}14 \cdot 10^6$ лет, т. е. значительно меньше возраста Земли. Если на ней когда-либо и существовал нептуний, то он уже давным-давно исчез. Однако следы этого изотопа все же образуются на нашей планете в природной ядерной реакции под действием *нейтронов*:

$$^{238}U + n \rightarrow {}^{237}U + 2n \xrightarrow{\beta^-} {}^{237}Np$$

Первым был синтезирован изотоп нептуний ^{239}Np, о чем весной 1940 г. сообщили американские ученые Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон. В продуктах облучения ^{238}U медленными нейтронами они обнаружили радиоактивный продукт с периодом полураспада 2,3 суток. Это вещество удалось отделить химическим путем от урана. Вскоре стало ясно, что оно представляет собой новый элемент с порядковым номером 93. В честь следующей за Ураном планеты Солнечной системы ему дали название «нептуний». Элементарный нептуний — ковкий, сравнительно мягкий металл с серебристым блеском. Его плотность 20,45 г/см^3, $т_{пл} = 640°$ C, $т_{кип} = 4100°$ C.

Синтез нептуния имел важнейшее историческое значение. Он показал, что искусственное получение трансурановых элементов стало вполне реальным делом.

По своим химическим свойствам нептуний похож на *уран* и *плутоний*, но не имеет ничего общего с *рением*. А ведь долгое время считали, что первый трансурановый элемент должен быть похож именно на рений. Интересную особенность нептуния обнаружили в 1967 г. советские ученые. Они доказали, что элемент может существовать в семивалентном состоянии.

НЕФТЕХИМИЯ

Нефтехимия, нефтехимический синтез — отрасль *химической промышленности*, производящая химические продукты из нефти, попутных и природных газов и их отдельных компонентов. На долю нефтехимии приходится свыше четверти всей химической продукции мира. Ориентация экономики развитых стран на нефтяное сырье позволила нефтехимии совершить в середине XX в. качественный скачок и стать одной из самых важных отраслей тяжелой промышленности.

Обычно, рассказывая об истории возникновения нефтехимии, за точку отсчета берут 1918 г., когда в США было освоено первое в мире производство изопропилового спирта из крекинг-газов. Изопропиловый спирт $CH_3CHOHCH_3$ и сейчас достаточно широко применяют в промышленности (главным образом, для производства ацетона). Но наверное, главными продуктами нефтехимии стали материалы, первоначально не имевшие к ней ни малейшего, казалось, отношения.

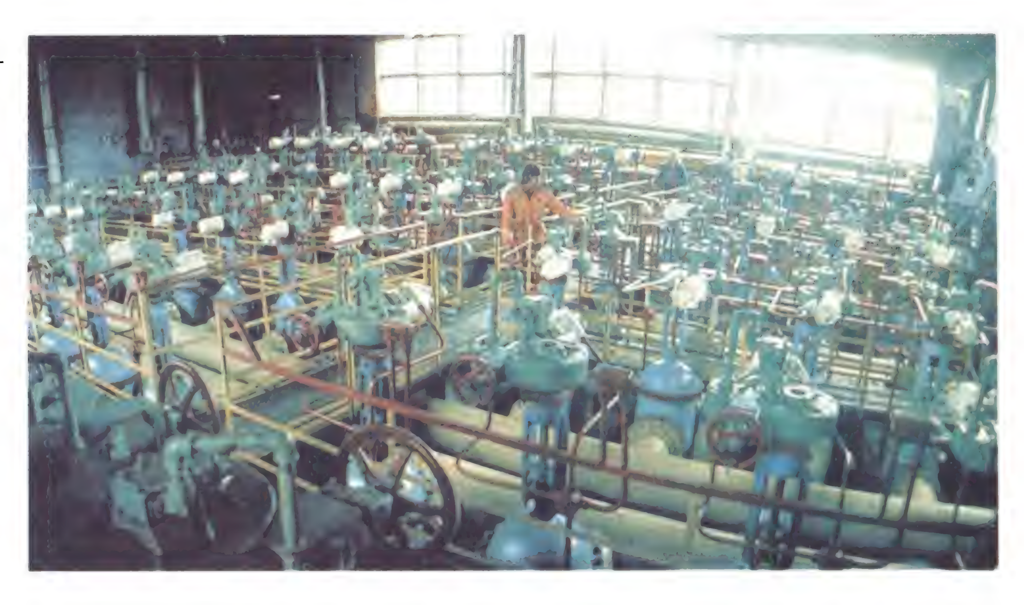
Один из цехов Нижнекамского нефтехимического производственного объединения.



О создании синтетических каучуков (СК) рассказано в ст. *Каучуки и эластомеры*. Первые наши СК делались исключительно из спирта, который получали из пищевого сырья. Сейчас все каучуки синтезируются из нефтехимического сырья. Получаемая из каучука резина идет в основном на шины для автомобилей, самолетов, колесных тракторов.

Из нефтяного сырья производят и многие другие вещества, технология изготовления которых первоначально основывалась на химической переработке пищевых продуктов. Достаточно вспомнить о жирных кислотах и моющих средствах. Нефтехимия экономит не только пищевые продукты, но и значительные средства. Один из важнейших *мономеров* для каучуков — дивинил — при производстве из бутана обходится примерно вдвое дешевле, чем при его получении из пищевого спирта.

Пять первых представителей *насыщенных углеводородов* метанового ряда — метан CH_4, этан C_2H_6, пропан C_3H_8, бутан C_4H_{10} и пентан C_5H_{12} — стали важнейшим нефтехимическим сырьем, хотя каждого из них, в том числе и метана, преобладающего в составе природного газа, в нефти немного. В реакции *присоединения* насыщенные углеводороды не вступают. Поэтому для нефтехимии чрезвычайно важны реакции *замещения*: хлорирование, фториро-



В производственном объединении «Сибнефтегазпереработка» г Нижневартовска (Ханты-Мансийский национальный округ, РСФСР).

НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ (1861—1953)



Советский химик-органик, академик, Герой Социалистического Труда, создатель научной школы, один из основоположников органического катализа и *нефтехимии* в СССР.

После окончания в 1884 г. Одесского университета Н. Д Зелинский начал преподавать там и вести научную работу. Основной темой его исследований стало изучение строения и свойств *углеводородов*. В 1893 г. он был приглашен преподавателем в Московский университет, где занимался, в частности, химическим синтезом углеводородов нефти и их производных: циклопентана, циклогексана, циклогептана. В наши дни эти углеводороды широко используются как сырье для производства разнообразных соединений: растворителей, полимерных материалов (например, капролактама, полиамидов), лекарственных средств.

Зелинский не замыкался в стенах лаборатории, а активно реагировал на события общественной жизни России. В 1911 г. он покинул Московский университет, протестуя против вмешательства царского правительства в дела университета. После этого Зелинский не мог найти преподавательской работы и вынужден был проводить исследования в примитивно оборудованной лаборатории министерства финансов в Петербурге без помощников и сотрудников. Там он изучил способность различных видов активированного угля поглощать пары отравляющих веществ. Ученый предложил оригинальную конструкцию противогаза, заполненного активированным углем Во время первой мировой войны это изобретение Зелинского спасло жизнь сотням тысяч русских солдат, когда Германия, нарушив международные конвенции, применила боевые отравляющие вещества.

После победы Великой Октябрьской социалистической революции начался самый плодотворный период деятельности Н. Д. Зелинского. В 1917 г. он вернулся в Московский университет, где преподавал и вел научную работу до последних лет своей жизни. Уже в 1918 г. Зелинский разработал способ получения бензина при каталитическом расщеплении высококипящих фракций нефти.

В дальнейшем Зелинский работал над созданием способов получения *ароматических соединений* и других углеводородов различного состава, являющихся сырьем для производства разнообразных промышленных продуктов: полимерных материалов, растворителей, лекарственных препаратов, средств защиты растений.

В 1934 г. по инициативе Н. Д. Зелинского был создан Институт органической химии Академии наук СССР, носящий ныне имя его основателя.

Работы академика Н. Д. Зелинского охватывают почти все разделы *органической химии* — от химии *углеводородов* до изучения строения *белков*. На основе изученных Зелинским каталитических превращений углеводородов были созданы процессы современной нефтепереработки.

За свои научные труды Н. Д. Зелинский трижды был удостоен звания лауреата Государственной премии СССР.

вание, сульфохлорирование, нитрование, а также неполное окисление. Все эти способы химического воздействия на предельные углеводороды позволяют получить более реакционноспособные соединения.

Пиролизом насыщенных углеводородов можно получить этилен, ацетилен и другие ненасыщенные углеводороды, на основе которых синтезируются многие органические соединения. Особую ценность представляет этилен. Он нужен для получения синтетического спирта, винилхлорида, стирола, одного из самых важных пластиков — полиэтилена и т. д., а также для получения поливинилхлорида, полистирола и ряда других веществ и материалов. В конце 50-х гг. на базе нефтехимического сырья в нашей стране изготавливалось лишь 15% пластмасс и синтетических смол, сейчас — больше 75%.

Нефтехимия производит также *ароматические соединения*, органические кислоты, гликоли (двухатомные спирты), сырье для производства химических волокон, удобрения. В последние десятилетия на базе нефтехимии родилась группа биотехнологических производств. Это — получение белково-витаминных концентратов методом микробиологической депарафинизации нефти. Концентрат представляет собой клеточное вещество микроорганизмов, способных питаться нефтью или отдельными ее фракциями. После соответствующей очистки эти концентраты пригодны для откорма сельскохозяйственных животных. На нефтеперерабатывающем комбинате в г. Шведте (ГДР) производится белково-дрожжевой концентрат фермозин, технология получения которого разработана совместно учеными СССР и ГДР. В СССР построены несколько крупнотоннажных производств микробного белка, где в качестве сырья используются высокоочищенные *н*-парафины.

Сегодня нефтехимия обеспечивает нас множеством необходимых промышленных продуктов.

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

„Нефть не топливо. Топить можно и ассигнациями"— эти слова *Д. И. Менделеева* стали хрестоматийными, но справедливы они лишь отчасти. В начале XX в., еще при жизни Д. И. Менделеева, начался перевод кораблей военно-морского флота крупнейших держав с угольного топлива на нефтяное. К 1914 г., к началу первой мировой войны, он практически завершился в большинстве стран, в том числе и в России. Это увеличило мощность силовых установок, работавших на судах, на одну треть без строительства новых кораблей!

В наши дни в промышленно развитых странах вся добываемая и покупаемая нефть идет на переработку. Но при этом около 90% всей массы нефтепродуктов — топлива и масла и лишь 10% — сырье для *нефтехимии*. Таким образом, нефть не только топливо, но и основа многих совершенно необходимых нам топлив, прежде всего моторных. И потребность в них продолжает расти.

В 1896 г. в мире было несколько автомобилей. Через 15 лет их количество исчислялось уже миллионами. А в годы второй мировой войны в эксплуатации находилось около 40 млн. автомобилей и тягачей, свыше 200 тыс. самолетов, почти 150 тыс. танков. Для того чтобы вся эта техника могла работать, необходимы были сотни миллионов тонн моторных и смазочных материалов...

Добыча и потребление нефти — важный показатель промышленного развития государств; организация ее переработки отражает уровень химической науки и технологии.

В 1932 г. замечательный советский ученый академик И. М. Губкин выпустил книгу «Учение о нефти», ставшую впоследствии классической. Изучение нефти продолжается. Огромные научные коллективы исследуют состав и свойства нефти в целом и многочисленных ее компонентов; совершенствуются методы добычи и переработки этого ценнейшего ископаемого сырья.

С точки зрения геологии нефть — важнейшее горючее ископаемое, маслянистая жидкость со специфическим запахом, образующая в недрах скопления (как правило, вместе с газообразными горючими ископаемыми), а на поверхности Земли обычно превращающаяся в полутвердый асфальт или густую мальту. В химии та же мальта называется продуктом осмоления и частичной *полимеризации* нефти, а сама нефть — сложной смесью *углеводородов* с другими органическими соединениями.

Основные химические элементы нефти — *углерод* (82—87%) и *водород* (11—14%). Количество *серы* в ней колеблется от 0,1 до 5%, содержание *азота* и *кислорода*, как правило, не превышает десятых долей процента. Есть, правда, исключения: в калифорнийской нефти (США) 1,2% связанного кислорода и 1,7% азота. Кислород нефти обычно содержится в нафтеновых кислотах — асфальтосмолистых веществах, фенолах (производных бензола). Азот находится в пиридине (принадлежит к *гетероциклическим соединениям*), его производных и гомологах (см. *Гомология*). Сера — в тиофене и его производных, органических сульфидах и меркаптанах (спиртах, в которых кислород замещен серой), а также в виде сероводорода — в составе попутных нефтяных газов. Есть в нефти и вода (хотя взаимная растворимость этих двух веществ невелика), растворенные газы, немного минеральных солей. В золе, образующейся при сжигании нефти, найдено около 20 различных химических элементов, но о том, как мало их в нефти, можно судить хотя бы по тому, что самой золы образуется менее 0,5%. Главные и самые важные для нас компоненты нефти — это углеводороды: *насыщенные углеводороды* метанового ряда, *алициклические соединения* — нафтены, ароматические углеводороды...



Непредельных углеводородов — олефинов и диолефинов — в сырой нефти практически нет, но они образуются в процессе ее вторичной переработки (см. *Ненасыщенные углеводороды*). Классифицируют нефти по принципу преобладания в них тех или иных углеводородов. Нефтяные залежи большинства месторождений смешанные: метано-нафтеновые, нафтено-ароматические и т. д. Молекулярная масса углеводородов нефти колеблется в очень широких пределах. Правда, нафтеновые углеводороды нефти представлены главным образом пяти- и шестичленными циклами.

В мировой нефтехимии около 90% добываемой нефти идет на производство горючего и минеральных масел.

Практически важные характеристики нефтей: вязкость, содержание серы, смол, парафинов, выход фракций (химических частей нефти) при различных режимах термообработки.

Сырая нефть, как правило, не сразу поступает на переработку, а проходит сначала определенную подготовку. Ее обезвоживают, разрушают образовавшиеся в процессе добычи водонефтяные эмульсии, применяя для этого нагрев до 50—160° С, иногда давление (5—10 ат), *поверхностно-активные вещества* и деэмульгаторы — разрушители эмульсий. Но при обезвоживании из нефти уходят не все растворенные в воде и в нефти хлористые соли. Если их не удалить, нужно будет применять коррозионно-устойчивые материалы при переработке нефти. Поэтому выгоднее полное удаление хлоридов на стадии подготовки нефти к переработке, что обеспечивает работа электрообессоливающих установок. Легкие нефти после обезвоживания и обессоливания подвергают еще и стабилизации — отгоняют легкую пропан-бутановую, а частично и пентановую фракции. Если этого не сделать, велики будут потери ценных легких углеводородов в процессе их транспортировки. К тому же нестабилизированные легкие нефти опаснее в обращении, чем стабилизированные. Деление нефтей на легкие и тяжелые условно: эта классификация — по плотности и соответственно количеству присутствующих в нефти легчайших и наиболее летучих углеводородов. Легкими называют нефти с плотностью до 0,9 г/см^3, тяжелыми — больше 0,9 г/см^3.

Переработка нефти начинается с ее перегонки — процесса термического разделения нефти на несколько основных фракций: бензин, лигроин, керосин, реактивное и дизельное топлива, топочный мазут. Последний используют не только как горючее, но и как сырье для производства парафина, смазочных масел, гудрона и некоторых других нефтепродуктов. Перегонку нефти ведут в непрерывно действующих трубчатых установках (см. с. 156). Остатком перегонки обычно является мазут или гудрон; мазут перегоняется в вакууме, в результате чего отбираются масляные фракции и остается гудрон.

Но перегонка лишь начальная стадия переработки нефти. За первичной переработкой следуют вторичные: крекинг, риформинг, гидроформинг и другие, при которых происходит распад тяжелых углеводородов на более легкие.

Полученные нефтепродукты обязательно подвергают очистке, после чего к ним добавляют различные присадки, чтобы улучшить их эксплуатационные качества.

Теперь коротко о важнейших нефтепродуктах.

Бензин. Правильнее — бензины. Сложная смесь легких углеводородов нефти, применяемая главным образом как топливо для карбюраторных двигателей. Температура конца кипения не выше 205° С, но 10% массы должно перегоняться при температуре 68—79° С. Это так называемая пусковая фракция, от ее характеристик зависит легкость запуска двигателя. Бензины получают как при прямой перегонке нефти, так и в процессах ее вторичной переработки. Часть производимого бензина используется в химической промышленности как растворитель.

Керосин — это смесь углеводородов, выкипающих при температуре 180—320° С, но некоторые керосины, например из суруханской и грозненской нефти, начинают кипеть при более низкой температуре. Сто лет назад керосин называли иначе — фотогеном, что в переводе с древнегреческого означает «рождающий свет». В то время керосин был лишь топливом осветительных (керосиновых) ламп. Однако позже он стал и моторным топливом: сначала для тракторов, а затем и для реактивных самолетов. Классические авиационные топлива — Т-1 и Т-5 — делаются на основе керосиновой фракции нефти. Используется керосин и как горючее в жидком ракетном топливе.

Дизельное топливо. На этом топливе работает дизель — двигатель внутреннего сгорания. Это средние и отчасти тяжелые фракции нефти. Пределы выкипания — 270—400° С.

Минеральные масла: моторные, индустриальные (для смазки станков), приборные, трансмиссионные, цилиндровые, турбинные, компрессорные и др. Это все смазочные масла, а есть еще и несмазочные: трансформаторные, кабельные, поглотительные и др. Среди нефтепродуктов есть и медицинские препараты, например вазелиновое масло и просто вазелин. Все это достаточно тяжелые фракции нефти, подвергнутые специальной очистке.

Парафин, церезины — твердые углеводороды и их смеси с маслами. В состав парафина входят главным образом насыщенные углеводороды от $C_{19}H_{40}$ до $C_{35}H_{72}$ с температурами плавления 50—70° С. Смесь высших твердых насыщенных углеводородов мелкокристаллического строения состава $C_{37}H_{76}$—$C_{53}H_{108}$ называется церезином. Больше всего парафина потребляет спичечная промышленность — им пропитывают древесину, чтобы она горела ровнее. В химической промышленности парафин используют для получения *карбоновых кислот* и *спиртов*, моющих средств, *поверхностно-активных веществ*.

Кроме того, в процессах нефтепереработки получают битумы и нефтяной кокс (из самых тяжелых фракций), сажу (необходимую резиновому производству), важнейшие растворители — *бензол* и толуол (см. *Нефтехимия*).

Нефтяные технические битумы имеют широкое применение в народном хозяйстве: дорожные, строительные битумы и др. В качестве химического сырья используют газы нефтепереработки и многие другие продукты термической и каталитической переработки нефти.

НИКЕЛЬ

Никель (лат. Niccolum) — химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 28, атомная масса 58, 70.



Никель был обнаружен в составе минерала «купферникеля» (арсенида мышьяка) в 1751 г. шведским химиком и минералогом А. Кронштедтом. Отсюда происходит и название элемента. Детально свойства никеля были изучены в 1775 г. Т. Бергманом.

Никеля в земной коре содержится $5{,}8 \cdot 10^{-3}\%$ от общей массы. Как и *кобальт*, никель встречается в основном в соединениях с *мышьяком* и *серой*. Главные его минералы: никелин (купферникель) NiAs, миллерит NiS, пентландит $(Ni, Fe)_9S_8$, герсфордит (никелевый блеск) NiAsS. Для современной промышленности особенно важны сульфидные медно-никелевые руды, в которых содержание никеля обычно колеблется от 0,3 до 4,0%.

Чистый никель — металл серебристо-белого цвета (плотность 8,90 г/см^3, $t_{пл} = 1453°$ С, $t_{кип} = 2900°$ С), хорошо поддается ковке, полируется. Как и *железо*, никель притягивается магнитом. По химическим свойствам никель близкий аналог своих соседей по VIII группе таблицы Менделеева — *железа* и *кобальта*. Никель устойчив на воздухе и в воде, в некоторых кислотах, так как на его поверхности образуется устойчивая защитная пленка. Металл легко растворяется в разбавленной азотной кислоте. При нагревании никель взаимодействует со всеми *галогенами* и *серой*.

В соединениях никель обычно проявляет степень окисления +2, тогда как железо — +2 и +3, а кобальт — +2 и редко +3.

Об одном соединении никеля — его карбониле $Ni(CO)_4$ — следует упомянуть особо. Оно нестойко, ядовито, но очень важно для практики, так как при нагревании разлагается с выделением никеля очень высокой чистоты.

Для *химической промышленности* никель очень важен как катализатор. В авиационной и космической технике получили широкое распространение *сплавы* на основе никеля.

В *металлургию* идет более 80% выплавляемого в мире никеля. Добавка никеля в *сталь* увеличивает ее химическую стойкость и улучшает механические свойства.

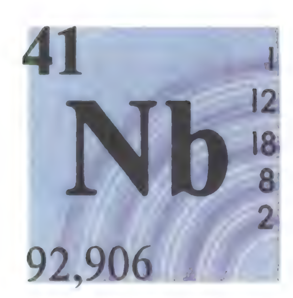
Чтобы предохранить изделия из коррозионно-нестойких материалов, их никелируют — осаждают на поверхность электролитическим способом тонкий слой никеля из никельсодержащего раствора.

Широко используют медно-никелевый сплав, названный монель-металлом по имени А. Монеля, президента канадской компании, в лабораториях которой был разработан этот сплав никеля и меди. Его выплавляют из сульфидных медно-никелевых руд. Он стоек к агрессивным средам, пластичен, высокопрочен. Монель-металл используется в химическом машиностроении, судостроении, электротехнике и многих других областях промышленности.

Никель заменил *серебро* в производстве монет. Наши «серебряные» монеты в действительности сделаны из нейзильбера — сплава никеля, *меди* и *цинка*.

НИОБИЙ

Ниобий (лат. Niobium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 41, атомная масса 92,906.



Открыт ниобий в 1801 г. английским ученым Ч. Хатчетом. Он довольно распространен в природе, пример $2 \cdot 10^{-3}\%$ от общей массы земной коры. Он встречается обычно в тех же минералах, что и тантал. Основные минералы ниобия: колумбит (Fe, Mn) Nb_2O_6 и лопарит (Na, Ce, Ca) (Ti, Nb, Ta)O_3.

По химическим свойствам ниобий — очень близкий аналог *тантала*, поэтому и назван ниобием. (Ниоба — дочь мифологического царя Тантала, осужденного Зевсом на вечные муки.)

Ниобий — светло-серый тяжелый тугоплавкий металл (плотность 8,57 г/см^3, $t_{пл} = 2500°$ С, $t_{кип} = 4927°$ С), обладающий к тому же высокой химической стойкостью. На чистый ниобий не действуют никакие другие *кислоты*, кроме плавиковой. Этот металл стоек во многих агрессивных средах. При комнатной температуре с ниобием реагирует только *фтор*. *Хлор*, *бром*, *водород*, *азот* взаимодействуют с ним при температуре выше 200° С. При нагревании до 150—200° С ниобий окисляется и на его поверхности образуется оксидная защитная пленка Nb_2O_5.

Свойства ниобия позволяют использовать его во многих отраслях техники. Но получить ниобий из минералов очень сложно. Основная трудность — разделение ниобия и тантала.

Больше всего ниобия идет в черную и цветную *металлургию*. *Сталь*, легированная ниобием, отличается сочетанием жаростойкости и химической стойкости. Из нее делают химическую аппаратуру, детали

газовых турбин и реактивных двигателей. Ниобий увеличивает жаростойкость и повышает прочность *титана, молибдена, циркония.*

Некоторые *интерметаллические соединения* ниобия (с *германием, алюминием, оловом* и другими элементами) при температурах, близких к абсолютному нулю, приобретают свойство сверхпроводимости, т. е. способность пропускать электрический ток практически без сопротивления.

НОМЕНКЛАТУРА ХИМИЧЕСКАЯ

В одном из средневековых алхимических трактатов можно прочитать такое описание химического опыта: «...С запада продвигайся сквозь сумерки на север; преврати воду в черную землю; поднимись через разные цвета к востоку, где показывается полная луна...» Подобные красочные, но, увы, непонятные строки часто встречаются в рукописях алхимиков. Это и неудивительно: можно ли выдавать непосвященным способы получения золота или эликсира, обещающего вечную молодость!

Превращение *химии* в науку требовало прежде всего создания общепринятой терминологии и важнейшей ее составной части — номенклатуры, т. е. системы названий химических соединений.

Принципы химической номенклатуры были впервые разработаны французскими химиками *А. Лавуазье,* А. Фуркруа, Л. Гитоном де Морво и *К. Бертолле* в 1787 г.

Для того чтобы химики разных стран понимали друг друга, номенклатура должна быть единой. Об этом в настоящее время заботятся комиссии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Наиболее наглядное средство обозначения химического соединения — формула. Однако в устной речи, в связном тексте формулы употреблять неудобно; их заменяют названиями. Научные названия строятся по определенным правилам, позволяющим перейти от них к формуле.

Названия неорганических соединений составляются из названий образующих их *химических элементов.*

Элементарные (простые) вещества называются, как правило, так же, как и соответствующие элементы.

Одноатомные катионы называются так же, как соответствующие элементы, и, если нужно, указывают величину заряда римской цифрой в скобках, например: Cu^+ — медь (I)-ион, Cu^{2+} — медь (II)-ион. Названия одноатомных анионов образуют из корней латинских названий соответствующих элементов с суффиксом «-ид», например: Cl^- — хлорид-ион, S^{2-} — сульфид-ион. Названия типа «хлорион» неправильны. Суффикс «-ид» используют также для обозначения электроотрицательных групп: OH — гидроксид, NH_2 — амид, SH — гидросульфид.

При построении названий все неорганические соединения условно рассматриваются как состоящие из электроположительной и электроотрицательной частей. Названия, как правило, составляют из двух слов, первым из которых является обозначение электроотрицательной части, употребляемое в именительном падеже, вторым — название электроположительной части, которое ставится в родительном падеже, например: NaCl — хлорид натрия, Na_2SO_4 — сульфат натрия, MgO — оксид магния.

В систематических названиях различие между соединениями ионного и ковалентного характера обычно не отражается (см. *Химическая связь*). Однако, если нужно особо подчеркнуть ковалентный характер соединения, допускается назвать его одним словом, в котором название электроотрицательной части через гласную «о» соединено с названием электроположительной части, например: OF_2 — фторокислород, HCl — хлороводород, NO — оксоазот.

Если соединение состоит из двух неметаллических элементов, то к более электроотрицательному из них прибавляется суффикс «-ид», второй компонент ставится после этого в родительном падеже, например: FCl — фторид хлора, CS_2 — сульфид углерода. При этом руководствуются следующим рядом: Ge, Si, B, Sb, As, P, C, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, N, O, F.

В необходимых случаях число атомов элемента и отдельных групп, входящих в состав соединения, обозначается при помощи греческих числительных: моно, ди, три, тетра, пента, гекса и т. д.

В некоторых случаях в названии соединения указывается *степень окисления* (окислительное число) электроположительного элемента (римской цифрой в скобках сразу после его обозначения).

Соединения, в которых все атомы *кислорода* непосредственно связаны с атомами электроположительного элемента и не связаны друг с другом, называются *оксидами.* Если элемент образует несколько оксидов, то в их названиях греческими числительными указывается число атомов кислорода, приходящихся на один атом электроположительного элемента, например: CO — оксид углерода, CO_2 — диоксид углерода, SO_3 — триоксид серы. Используются также названия оксидов с указанием степени окисления элемента римской цифрой в скобках сразу после его названия. Например, CO по этой системе — оксид углерода (II), CO_2 — оксид углерода (IV), Fe_2O_3 — оксид железа (III), $SnCl_4$ — хлорид олова (IV), или тетрахлорид олова.

Названия кислородсодержащих *кислот*, сложные анионы которых имеют в качестве лигандов только атомы кислорода, составляются из прилагательного, образуемого из корня названия центрального элемента с суффиксом, характеризующим степень его окисления, и слова «кислота». Максимальной степени окисления центрального элемента отвечают суффиксы «-ная» или «-овая»; по мере понижения сте-



$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
водород
азот
углерод
кислород
натр
кали
стронциан
барит
фосфор
сера
магнезия
известь
атом воды
атом закиси азота
атом спирта
$Fe^4Fe^3C^{18}N^{18}$
Solide
Liquide
Aeriforme
Cuivre
Plomb
Fer
Zinc
Manganese
Nickel

Алхимики занимались в сущности очень простыми вещами, но изображали и описывали их в высшей степени сложно. Они не всегда умели отличить химический элемент от соединения, а некоторые из причудливых алхимических фигур изображали вообще не вещества, а процессы. Среди алхимических знаков были фигуры льва, дракона, символы планет и т. д. С развитием химии на научной основе появилась потребность в общедоступном научном языке. Различные системы знаков сменились буквенными обозначениями. Первую систему научных названий в химии выработала в 1787 г Комиссия химиков во главе с А. Лавуазье. Современные символы химических элементов были предложены в первой половине XIX в. шведским ученым Й. Берцелиусом.

пени окисления суффиксы меняются в порядке «-оватая», «-истая», «-оватистая», например: $HClO_4$ — хлорная кислота, $HClO_3$ — хлорноватая кислота, $HClO_2$ — хлористая кислота, $HClO$ — хлорноватистая кислота.

Названия *солей* кислородных кислот составляют из двух слов: названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. Названия анионов составляются из корней названий элементов с приставками и суффиксами, соответствующими степени окисления (по нисходящей степени): «-ат», «гипо-...-ат», «-ит», «гипо-...-ит». Например: KNO_3 — нитрат калия, $NaNO_2$ — нитрит натрия, $LiClO_2$ — хлорит лития, $NaClO$ — гипохлорит натрия. Число анионов и катионов в названиях солей, как правило, не указывается. Если же металл проявляет различные степени окисления, то они указываются в скобках римской цифрой, например: $FeSO_4$ — сульфат железа (II), $Fe_2(SO_4)_3$ — сульфат железа (III). Названия кислых солей многоосновных кислот образуются добавлением к обозначению аниона приставки «гидро-», например: $KHSO_4$ — гидросульфат калия. Названия комплексных анионов складываются из корня, приставок и суффикса «-ат». Корнем слова является корень латинского названия центрального элемента, перед которым в случае необходимости ставится степень его окисления (римская цифра в скобках). Приставки указывают природу лигандов и их число: AlF_6^{3-} — гексафторо (III) алюминат.

Рассмотренные выше названия отвечают международным правилам ИЮПАК. Наряду с ними достаточно широко используются в литературе и русские названия: вместо «оксид» говорят «окись» (или иногда даже «закись» для окислов низших степеней окисления); для солей названия строят из прилагательного, отвечающего природе аниона, и существительного, обозначающего катион. Например: Cu_2O — закись меди, CuO — окись меди, $NaCl$ — хлористый натрий, K_2SO_4 — сернокислый калий.

Достаточно широко распространены и так называемые тривиальные (несистематические, случайные) названия: Na_2CO_3 — сода, KOH — едкое кали (но ни в коем случае не «едкий калий»), K_2CO_3 — поташ. Такие названия при частом употреблении удобнее длинных систематических названий, однако природы веществ они не отражают.

В номенклатуре органических соединений приходится решать задачу более сложную, чем в номенклатуре неорганических соединений; здесь недостаточно указать состав вещества, надо в названии отразить и его строение, чтобы отличить от других изомерных органических веществ (см. *Изомерия*). Эту задачу химики-органики решают, используя сложные слова-названия, построенные из обозначений отдельных составных частей и цифр или букв, указывающих порядок взаимосвязи отдельных частей молекулы. Используются два основных подхода к составлению названий.

По рациональной (или так называемой радикало-функциональной) номенклатуре основой названия служит простой представитель гомологического ряда (см. *Гомология*) с указанием усложняющих заместителей. Например:

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ метил-этил-пропилметан

$CH_3-C(=O)-CH_2Cl$ хлорацетон

$CH_3-CH(NH_2)-CH(C_3H_7)-COOH$ β-амино-α-пропилмасляная кислота

Последний пример показывает, что основой рационального названия может служить не обязательно первый представитель гомологического ряда.

Для построения заместительного названия по современным правилам ИЮПАК (существенно отличным от Женевских правил 1892 г., в которых были заложены основы заместительной номенклатуры) прежде всего находят главную функцию и главную цепь, которые вместе образуют родоначальную структуру; все остальные части молекулы рассматриваются как заместители в родоначальной структуре. При определении главной функции руководствуются приводимой ниже таблицей, в которой функции перечислены в порядке падающего старшинства. Главная цепь выбирается так, чтобы к ней примыкали главная функция и максимально возможное число других имеющихся функций (заместителей). Обозначение главной функции помещают в суффиксной части названия, обозначения всех иных имеющихся функций (заместителей) — в приставке, в алфавитном порядке. Для указания положения заместителей главную цепь нумеруют так, чтобы главная функция получила наименьший из возможных номеров. Между главной цепью и главной функцией в названии указывают характер насыщенности соединения («-ан» — для насыщенных соединений, «-ен» — для двойной углерод-углеродной связи, «-ин» — для тройной углерод-углеродной связи). Обобщая сказанное, можно

составить следующую общую схему заместительного названия:

Заместители (в алфавитном порядке, каждый с предшествующим ему локантом — цифрой, обозначающей положение)	Главная цепь (мет, эт, проп, бут, далее греческие числительные)	Степень насыщения (ан, ен, ин со следующими за ними локантами)	Главная функция (в необходимом случае со следующим за ней локантом)

Так, например, приведенное выше соединение III имеет современное заместительное название — 3-амино-2-пропилбутановая кислота. Более сложный пример:

```
           6      5      4    3    2     1
C6H5 — CH — CH = CH — C — CH — CH3
          7|       |            ||    |
          CH3    CH3            O    Cl
```

5-метил-6-фенил-2-хлоргептен-он-3

Свои, более сложные правила существуют для циклических соединений. Подробнее с ними можно ознакомиться в книге Дж. Бенкса «Названия органических соединений» (М.: Химия, 1980. 302 с.).

В таблице, которая приводится ниже, собраны обозначения функциональных групп, используемые при составлении заместительных названий. Обратите внимание на то, что одна и та же функция может быть обозначена по-разному, в зависимости от того, является ли она главной (стоит в конце названия) или дополнительной (т. е. играет роль заместителя и стоит в начале названия), а также от того, считается ее С-атом входящим в главную цепь или нет (в таблице входящий в главную цепь С-атом взят в скобки).

Функциональные группы и их обозначения

Класс соединения		Названия	
		в приставке	в суффиксе
Карбоновые	$—COOH$	карбокси	карбоновая кислота
кислоты	$—(C)OOH$	—	овая кислота
Сульфокислоты	$—SO_3H$	сульфо	сульфокислота
Амиды	$—CONH_2$	карбамил	карбоксамид
	$—(C)ONH_2$	—	амид
Нитрилы	$—C\equiv N$	циано	карбонитрил
	$(C)\equiv N$	—	нитрил
Альдегиды	$—CHO$	формил	карбальдегид
	$—(C)HO$	оксо	аль
Кетоны	$(C)O$	оксо	он
Спирты, фенолы	OH	гидрокси	ол
Амины	$—NH_2$	амино	амин
Простые эфиры	$—OR$	алкокси	—
Галогенопроизводные	F, Cl, Br, I	фтор, хлор, бром, иод	фторид, хлорид, бромид, иодид
Нитросоединения	$—NO_2$	нитро	—

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) — природные высокомолекулярные соединения, ответственные за сохранение и воспроизведение наследственной информации в живых организмах.

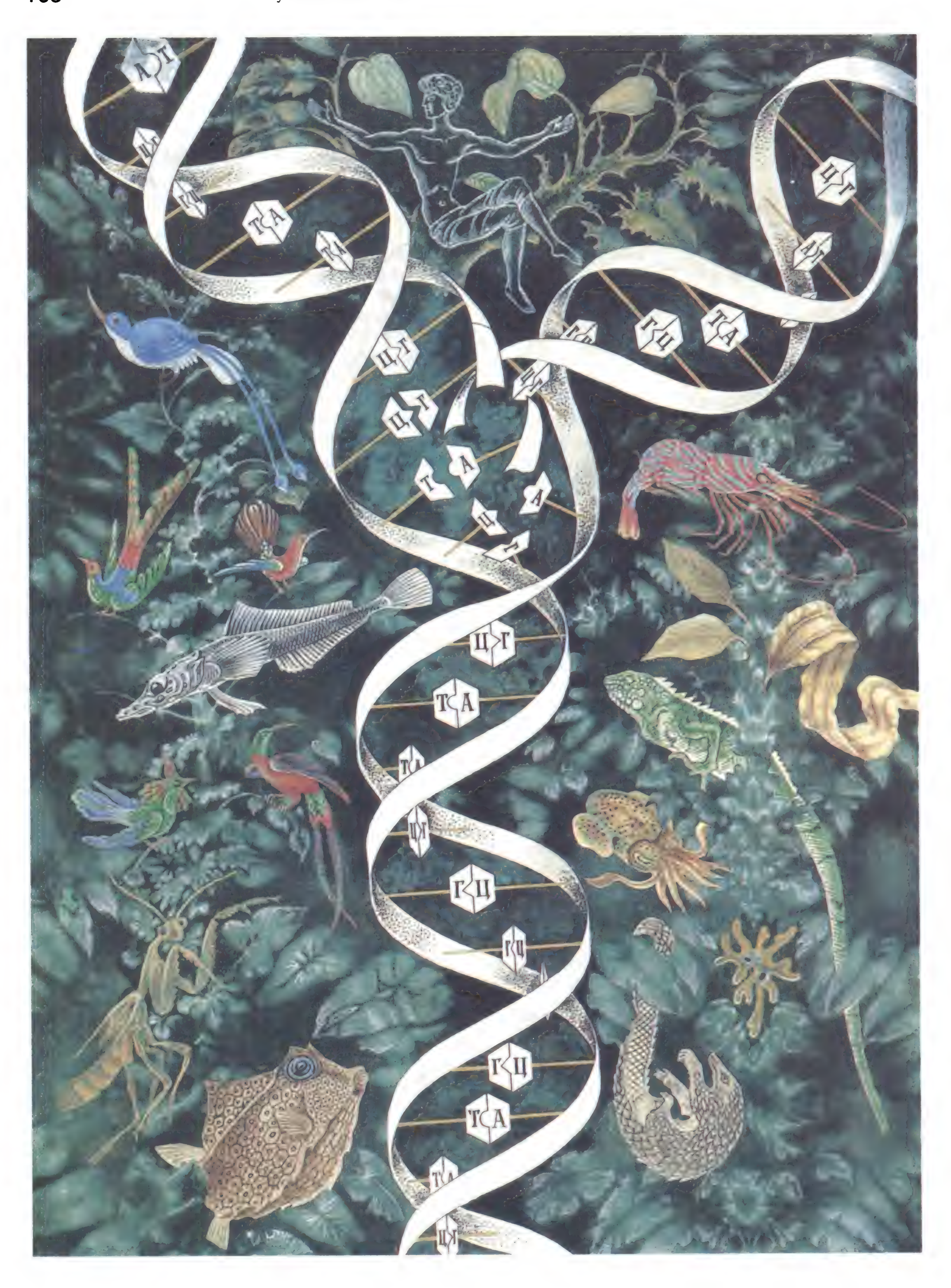
Впервые обнаружены в 1869 г. в клеточных ядрах, отсюда и название: латинское «нуклеус» означает «ядро».

В состав нуклеиновых кислот как составные части входят: гетероциклические азотистые основания (пиримидины и пурины, см. *Гетероциклические соединения*), углеводы (рибоза или дезоксирибоза), а также остатки ортофосфорной кислоты H_3PO_4. Те нуклеиновые кислоты, которые содержат рибозу, называются рибонуклеиновыми кислотами (РНК), а те, которые содержат дезоксирибозу, именуются дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК). Молекулярная масса РНК достигает 2—4 млн., ДНК — десятков миллионов.

Мономерным звеном макромолекулы любой нуклеиновой кислоты является нуклеотид, структура которого в общем виде показана на рис. на с. 166). Здесь изображены три составляющие нуклеотида, представляющего собой сочетание азотистого основания, углевода и остатка фосфорной кислоты.

При всем разнообразии известных РНК и ДНК в их состав входят лишь четыре качественно различных азотистых основания (см. рис. на с. 166). В молекуле РНК это урацил (У), цитозин (Ц), аденин (А) и гуанин (Г), в молекуле ДНК — три последних основания и тимин (Т) вместо урацила.

В основе потрясающего разнообразия мира живого лежат два фактора: наследственность и изменчивость. Это те двигатели, которые заставили эволюцию совершить свой головокружительный путь от простейших микроорганизмов до человека. Наследственность и изменчивость — эти принципы заложены в строении молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты, в ее способности к самовоспроизведению.


ЦГ
ТА
ГЦ
ГЦ
ТА
ГЦ
ТА

Схематическое изображение структуры нуклеотидов РНК (вверху) и ДНК.

Связаны мономерные звенья нуклеиновых кислот через фосфорнокислую группу одного нуклеотида и кислородный атом гидроксила другого нуклеотида, как это схематически показано на рисунке.

Таким образом, основу и РНК, и ДНК составляет гигантская углеводно-фосфатная цепь с присоединенной к ней «бахромой» азотистых оснований.

Как расположены в пространстве эти полимерные структуры? Ответить на этот вопрос было очень важно и чрезвычайно сложно. Правильный ответ нашли английские исследователи Дж. Уотсон и Ф. Крик: макромолекулы ДНК представляют собой спираль, состоящую из двух цепей, закрученных вокруг общей оси (рис. на с. 165). Азотистые основания располагаются внутри спирали, а фосфатные группы — на ее внешней поверхности. В каждой цепи нуклеотиды следуют с интервалом в $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ м (в направлении длинной оси макромолекулы), и на один виток спирали приходится по 10 нуклеотидов, т. е. шаг спирали равен $34 \cdot 10^{-10}$ м (34Å). Цепи удерживаются вместе благодаря водородным связям, возникающим между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, которые лежат в плоскости, перпендикулярной длинной оси молекулы. Образование водородных связей происходит лишь между определенными основаниями, образующими взаимодополнительные пары: А — Т и Г — Ц. Благодаря этому обе цепи в двойной спирали ДНК имеют взаимодополнительную структуру (см. *Химическая связь*).

В момент деления клетки происходит разделение двух нитей двойной спирали ДНК, и тогда на каждой из образовавшихся цепей начинает строиться недостающая цепь. Строится она из находящихся в клетке нуклеотидов, которые подбираются и нанизываются в цепочку строго систематически, так, чтобы в конечном счете из «половинки» получилась полноценная двойная спираль молекулы ДНК. Таким образом, из одной макромолекулы нуклеиновой кислоты образуются две макромолекулы, абсолютно идентичные исходной. Это и имеют в виду, когда говорят о самоудвоении ДНК.

В макромолекулах ДНК своеобразным четырехбуквенным шифром (все те же А, Г, Т, Ц) химически записана вся сумма наследуемых признаков, определяющих данный биологический вид, будь то микроорганизм, растение, животное или человек. Таким образом, дезоксирибонуклеиновые кислоты — это те конкретные химические соединения, в структуре которых, определяемой последовательностью чередования различных нуклеотидов, отражена вся наследственная информация биологического вида.

Рибонуклеиновые кислоты также играют очень важную роль в биологических процессах, поскольку они тесно связаны с биосинтезом белка в клетках.

О

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Многие химические реакции не идут до конца, до полного превращения исходных реагентов, даже если их проводить очень долго. В таком случае говорят, что реакция достигла состояния *химического равновесия*. Это означает, что продукты реакции могут реагировать между собой или распадаться с образованием исходных веществ. Следовательно, одновременно с основной реакцией протекает и обратное превращение. При равновесии скорости обеих реакций выравниваются. Изменяя начальные условия реакции — концентрацию реагентов, давление, температуру, можно сдвинуть равновесие в сторону преимущественного протекания прямого или обратного процесса. Такие реакции называют обратимыми, а уравнения их записывают с помощью специального знака $\rightleftarrows$, например:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Довольно давно открытой и очень хорошо изученной обратимой реакцией органических веществ является *этерификация* — образование сложного эфира из спирта и кислоты. При исследовании ее протекания были обнаружены многие важные закономерности *химической кинетики*.

Одна и та же реакция может в зависимости от условий ее проведения быть обратимой или необратимой. Практически необратимы реакции в жидкой фазе (см. *Фазы*), при которых хотя бы один из продуктов реакции оказывается газообразным или выпадает в осадок. Это происходит потому, что молекулы продуктов не могут встретиться между собой и прореагировать, а значит, скорость обратной реакции становится близкой нулю.

ОГНЕУПОРЫ

Огнеупоры — материалы, главное назначение которых — защита внешней среды и неогнеупорных элементов конструкций от воздействия высоких температур, расплавов и раскаленных газов.

В горне доменной печи температура около 1500° С. Промежуток времени между двумя капитальными ремонтами (кампания доменной печи) длится 5—6, а иногда даже 10 лет и более. И в течение всего этого времени печь постоянно работает. Футеровка — внутренняя облицовка печи — выдерживает не только высокие температуры и температурные перепады, но и химическое воздействие расплавленных металла и шлака. Конечно, обычному кирпичу в таких условиях не выстоять. Доменные печи и другие металлургические агрегаты изнутри покрывают огнеупорами, в частности кирпичами, в состав которых входит шамот — специальным образом обожженная глина. Химический состав шамотного кирпича прост: это смесь оксидов кремния SiO_2 и алюминия Al_2O_3; его огнеупорность — 1600—1770°С.

Не следует думать, будто достаточно взять любое вещество с очень высокой температурой плавления, чтобы получить готовый огнеупор. Для этого от тугоплавкого вещества требуется еще целый ряд качеств. Оно должно быть жаропрочным, не деформироваться под действием механических нагрузок при высоких температурах, ведь футеровка печи испытывает воздействие не только высокой температуры, но и больших механических нагрузок. Оно должно обладать термической стойкостью, не растрескиваться при резких колебаниях температур. (Вот почему, например, *молибден* хоть и имеет температуру плавления 2620° С, как огнеупор все-таки не слишком хорош: при высоких температурах молибден хрупок.) Оно должно быть шлакоустойчиво, противостоять воздействию других агрессивных сред при высокой температуре. Наконец, оно должно обладать низким коэффициентом термического расширения, чтобы сохранять при высокой температуре постоянство объема.

Максимальная температура, при которой материал еще сохраняет все эти свойства в требуемых пределах, и называется огнеупорностью. Считается, что нижний предел приемлемой для практики огнеупорности — 1580° С. Если огнеупорность материала



ниже — он не огнеупор. Если она находится в пределах от 1580 до 1770° С, материал или изделие называют огнеупорным; если в пределах 1770—2000° С — высокоогнеупорным; больше 2000° С — высшей огнеупорности. А рекордной огнеупорностью обладают карбиды *тантала* TaC и гафния HfC — 3880 и 3900° С соответственно; плавятся они при 4150 и 4160° С.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В давние времена, когда люди не знали химии, они не могли написать уравнение реакции растворения жемчужины в виноградном уксусе:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH = Ca(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2$$

или даже более простой реакции сгорания алмаза на воздухе под действием солнечных лучей:

$$C + O_2 = CO_2$$

И уж тем более никто не смог бы разъяснить, что вторая реакция намного сложнее первой: ведь при ней происходит перемещение электронов от одного атома к другому, а значит, она относится к окислительно-восстановительным реакциям. Ученые полагали, что окисление — это потеря флогистона (особого невидимого горючего вещества), а восстановление — его приобретение. Но после создания *А. Лавуазье* кислородной теории *горения* к началу XIX в. химики стали считать окислением взаимодействие веществ с *кислородом*, а восстановлением их превращения под действием *водорода*.

Но вот простейшая реакция *железа* с соляной кислотой:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

Здесь нет кислорода, и тем не менее железо окисляется. В этой реакции окислитель — ион водорода — *протон* H^+, а железо выступает в роли восстановителя.

Разобраться в этом удалось лишь с введением в химию электронных представлений. Теперь мы знаем, что окислитель — вещество, которое приобретает электроны, а восстановитель — вещество, которое их отдает. При электролизе электроны лишь переходят от одних молекул или атомов к другим (см. *Электролитическая диссоциация*). Тем более неизбежен такой переход при обычных окислительно-восстановительных реакциях. Эти две реакции всегда сопряжены, всегда происходят одновременно. Рассматривать, изучать, практически использовать окисление можно только в сочетании с восстановлением. Будет ли это доменный процесс — восстановление *железа* из оксидов коксом и оксидом углерода; биохимические процессы дыхания, брожения, фотосинтеза; электрометаллургия или изготовление красителей и лекарств — анализ всех этих процессов связан с учетом того, сколько электронов отдал или принял каждый участвующий в реакции атом, как изменилась его степень окисления. В связи с этим записываются коэффициенты уравнений реакций, например:

$$Fe^0 + 2H^+CL^- \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Fe^0 - 2e = Fe^{2+};\ 2H^+ + 2e = H_2^0$$

Для того чтобы предсказать, какой атом будет отдавать, а какой — принимать электроны, химики пользуются понятием *электроотрицательности*, т. е. способности атомов в молекуле притягивать и удерживать около себя электроны. Восстановителями являются почти все *металлы* в свободном состоянии, отрицательно заряженные *ионы неметаллов*, положительно заряженные ионы металлов в низшем валентном состоянии, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточной степени окисления.

Окислителями могут быть нейтральные атомы и молекулы неметаллов, в особенности галогенов и кислорода, положительно заряженные ионы металлов в высшей степени окисления, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в более высокой степени окисления. Самый сильный окислитель — электрический ток (поток отрицательно заряженных электронов). При этом окисление происходит на аноде.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ИЗВЕСТНОГО



Всем известен опыт: на свежий срез картофеля наносят каплю разбавленной иодной настойки — и появляется синее окрашивание. Это крахмал образует с иодом комплексное соединение. А теперь — продолжение опыта. На синее пятно капните немного раствора сульфита натрия (это вещество продают в магазине фототоваров). И синяя окраска тотчас исчезает. Дело в том, что четырехвалентная сера в сульфите окислилась до шестивалентной, а иод из нульвалентного восстановился до одновалентного (I^{-1}). Комплекс распался, окраска пропала.

Если раствор сульфита натрия у вас остался, то проведите еще один опыт на ту же тему. Налейте в три пробирки розовый, светло-фиолетовый и темно-фиолетовый растворы перманганата калия. В каждую добавьте немного сульфита натрия. В результате реакции образуются сульфат натрия и диоксид марганца (что окисляется и что восстанавливается — подумайте сами). Содержимое первой пробирки станет буроватым, во второй — выпадет немного хлопьев, а в третьей — хлопьев будет много. Причина в том, что в первой пробирке образовался коллоидный раствор MnO_2, а в двух других из-за высокой концентрации мелкие частички слиплись в хлопья.



В химии окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных. Окисление и восстановление — взаимосвязанные процессы, которые всегда протекают одновременно. Когда одно вещество окисляется, то другое — восстанавливается, и наоборот. В живой природе энергия, выделяемая в процессе окислительно-восстановительных реакций, обеспечивает жизнедеятельность организмов. Дыхание, усвоение растениями углекислого газа с выделением кислорода (см. Фотосинтез), обмен веществ и другие биологически важные явления представляют собой окислительно-восстановительные реакции. Эти реакции лежат в основе процессов металлургии, производства важнейших химических продуктов (аммиака, азотной и серной кислот и др.), в основе процессов сжигания топлива и горения; они используются в химических источниках тока, обусловливая возникновение электродвижущей силы, и т. д.

ОКСИДЫ

Оксиды — соединения элементов с *кислородом*. Чаще всего образуются при непосредственном окислении простых и сложных веществ. В последнем случае обычно получается смесь оксидов тех элементов, которые входили в состав сложного вещества. Так, при окислении *углеводородов* образуются оксиды углерода (CO_2, CO) и оксид водорода — вода H_2O. В оксидах в отличие от пероксидов (см. *Перекисные соединения*) все атомы кислорода непосредственно связаны с атомами других элементов, но не между собой.

Термин «оксид» взят из международной *химической номенклатуры*. В химической литературе встречаются и термины из русской номенклатуры — «окись» и

Понятие «оксиды» включает бесконечное разнообразие веществ. Оксид водорода — это вода. Оксид кремния — песок; кварц и его разновидности: халцедон (*1*), аметист (*2*), морион (*3*), рубин (*4*), сапфир (*5*), шпинель (*6*). Аметист — кристаллический оксид кремния, окрашенный в фиолетовый цвет оксидами марганца и кобальта (*7*).
Оксиды могут быть газами, как, например, образующиеся в процессе горения (*8*) оксиды углерода. Оксиды широко используются на практике (9—15). Так, оксид фосфора (V) применяют для сушки химических реактивов, оксид хрома (III) — для полирования линз и т. д. Некоторые оксиды входят в состав минеральных красок.



«закись». Окисью называют тот из оксидов элемента, в котором относительное содержание кислорода больше, закисью — меньше. Примером могут служить оксиды двух- и одновалентной меди: CuO — окись меди, Cu_2O – закись.

По химическим свойствам оксиды делятся на солеобразующие (Na_2O, MgO, Al_2O_3 и др.) и несолеобразующие (CO, N_2O, NO, H_2O). Солеобразующие оксиды подразделяют на основные, амфотерные (проявляющие и основные и кислотные свойства) и кислотные.

В оксидах типичных *металлов* химическая связь ионная, при переходе же от металлов к *неметаллам* связь становится полярной ковалентной. О различных видах связи в химических соединениях см. отдельную статью (*Химическая связь*).

ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО

Октановое число — условная количественная характеристика качества топлива для двигателей внутреннего сгорания, основанная на способности его к детонации. Вот, например, горючее смешали с нужным количеством окислителя, поместили в длинный прочный цилиндр и подожгли с одного конца. Реакция окисления начала распространяться по цилиндру со скоростью 10—20 м/с. По каким-то причинам в смеси появились перекиси (см. *Перекисные соединения*) — они действуют как катализаторы. Скорость реакции резко возросла, повысились температура и давление, реакция продвигается по цилиндру в сотни раз быстрее, стала неуправляемой. Результат — детонация, взрыв.

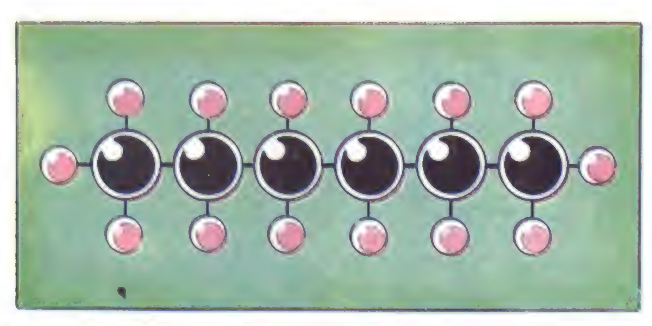
Для двигателей внутреннего сгорания детонация, естественно, вредна: взрывная волна разрушает цилиндры, кольца и клапаны, двигатель перегревается и быстро выходит из строя. Поэтому одна из важных задач — создание моторных топлив, не склонных к детонации. Ученые выяснили, что к ней особенно склонны те виды топлива, в которых много линейных, неразветвленных *углеводородов*. Напротив, разветвленные углеводороды горят спокойнее.

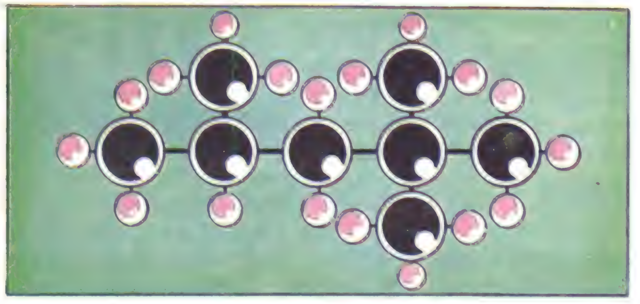
Количественно стойкость бензинов к детонации оценивается по октановой шкале и характеризуется октановым числом. Октановое число — показатель качества моторного топлива по отношению к детонации при его сгорании. Детонационное число не склонного к детонации изооктана (2,2,4-триметилпентан) принято за 100, а очень легко детонирующего *н*-гептана за 0. Испытуемый образец топлива сравнивают по стойкости к детонации со смесью этих двух углеводородов. Так, у бензина АИ-93 устойчивость к детонации такая же, как у смеси 93% изооктана и 7% *н*-гептана.

В стандартных условиях октановое число определяют на специальных малоразмерных одноцилиндровых двигателях с использованием одного из трех методов — моторного (для оценки авиационных и автомобильных бензинов), исследовательского (оценивающего автомобильные бензины) и температурного (для высокооктановых авиабензинов).

Для повышения октанового числа в топливо вводят специальные вещества — антидетонаторы.

Углеводороды различного строения имеют разные октановые числа.





ОЛИМПИАДЫ ХИМИЧЕСКИЕ

Химические олимпиады — соревнования школьников старших классов в знании химии и ее практических приложений, в сообразительности и изобретательности в решении химических задач, в умениях и навыках в проведении химических экспериментов.

Раз в год, весной, в одном из крупных центров науки и культуры нашей страны собираются школьники — посланцы всех союзных республик, городов Москвы и Ленинграда, чтобы попробовать свои силы в трудном, но увлекательном соревновании юных химиков. Они решают теоретические и расчетные задачи, выполняют экспериментальные работы по *неорганической, аналитической* и *органической химии*. Здесь же они встречаются с учеными-химиками, производственниками, знакомятся с передовыми предприятиями *химической промышленности*, совершают экскурсии.

Путь на эти соревнования не прост, но он открыт для каждого школьника и начинается с первого, школьного этапа Всесоюзной химической олимпиады, который проводится в ноябре в школах страны. Школьный этап олимпиады может проходить как в очной, так и в заочной форме. Преимущество заочной формы школьной олимпиады в том, что она приучает школьников к самостоятельной работе. При подготовке ответов на вопросы заочного тура можно использовать научно-популярную литературу, выйти за рамки учебника и тем самым расширить свой кругозор. Школьникам предлагаются и задачи, для решения которых потребуется справочная литература, а также вопросы, которые необходимо решать с помощью экспериментов.

Задания очного тура, тесно связанные со школьной программой, включают и теоретический и экспериментальный материал. В зависимости от возможностей школы к экспериментальным заданиям привлекают



Для того чтобы успешно выполнить практические задания по химии, школьники — участники химических олимпиад должны хорошо ориентироваться в школьном курсе химии, знать законы химических превращений веществ и уметь пользоваться ими на практике.





На олимпиадах школьники выполняют различные химические эксперименты.

или всех участников олимпиады, или только тех, кто успешно справился с теоретическими заданиями.

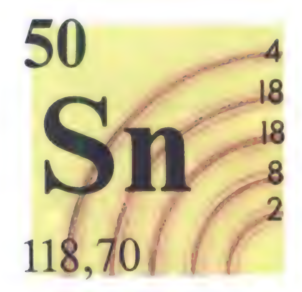
Победителей школьной олимпиады приглашают участвовать в районной (городской) олимпиаде, которая проводится в декабре. Сроки проведения дальнейших этапов Всесоюзной химической олимпиады таковы: краевой, областной, республиканский (АССР) — в январе, республиканский (союзные республики) — в марте, всесоюзный — в апреле. С каждым новым этапом трудности заданий возрастают. Участники очередного этапа формируются из числа победителей предыдущего.

Первые химические олимпиады в нашей стране были проведены в Москве и Ленинграде еще в 1938 г. В 1939/40 учебном году проводилась первая Всесоюзная олимпиада юных химиков, в которой приняли участие 3119 учащихся.

В наше время число участников химической олимпиады на всех ее этапах превышает 4 млн. человек.

ОЛОВО

Олово (лат. Stannum) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 50, атомная масса 118, 70.



Олово — один из *металлов*, известных людям с древности. Сплав олова с *медью* — бронза — был впервые получен более 4000 лет назад. Бронза и в наши дни остается главным сплавом олова.



Олово — средний по распространенности элемент ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$% от массы земной коры). В природе оно встречается в составе 24 минералов, два из них — касситерит SnO_2 и станнин Cu_2FeSnS_4 — имеют промышленное значение.

Олово — достаточно пластичный серебристо-белый металл, плавится при 231,9° С. Существует в двух аллотропических модификациях — альфа- и бета-олово (см. *Аллотропия*). Существование его третьей, высокотемпературной модификации — хрупкого гамма-олова — долгое время считалось твердо установленным, однако сейчас этот факт оспаривается многими исследователями-металловедами.

При комнатной температуре олово обычно существует в бета-форме. Это всем известное белое олово — знакомый и привычный металл, из которого раньше отливали оловянных солдатиков и которым до сих пор покрывают изнутри консервные банки.

При температуре ниже +13,2° С более устойчиво альфа-олово — серый мелкокристаллический порошок. Процесс превращения белого олова в серое быстрее всего идет при —33° С. Это превращение получило образное название «оловянной чумы». В прошлом оно не раз приводило к драматическим последствиям. Известно, например, что экспедиция полярного исследователя Р. Скотта к Южному полюсу в 1912 г. погибла из-за того, что осталась без горючего: оно просочилось через пораженные «оловянной чумой» запаянные оловом баки... Современным

Эта оловянная банка пролежала в земле 80 лет. В 1900 г. русская полярная экспедиция Э. В. Толля устроила склад на Таймыре, в вечной мерзлоте, и впоследствии им не воспользовалась. А не так давно, в 1980 г., его случайно нашла экспедиция газеты «Комсомольская правда». Консервы хорошо сохранились, оказались вполне съедобными. Справа: касситерит — минерал, из которого добывают олово.

изделиям из олова «оловянная чума» не грозит: средством против нее стало легирование олова *висмутом, свинцом* и *сурьмой.*

Химическая стойкость олова достаточно высока. При температуре до 100° С оно практически не окисляется кислородом воздуха — лишь поверхность покрывается тонкой оксидной пленкой состава SnO_2. Из разбавленных серной и соляной кислот олово вытесняет водород очень медленно. В горячей концентрированной серной кислоте и концентрированных щелочах оно растворяется быстро. Растворяет олово и азотная кислота, даже разбавленная, даже на холоде. При этом происходит реакция:

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

В соединениях степени окисления олова +2 и +4. Из соединений олова с *галогенами* интересен тетрахлорид $SnCl_4$ — бесцветная жидкость, в которой хорошо растворяются многие простые вещества — *иод, фосфор, сера.* Известны также довольно многочисленные оловоорганические соединения и комплексные соединения олова.

Поскольку олово и его оксид SnO_2 устойчивы к действию пищевых кислот, солей и других компонентов пищи, его по-прежнему широко используют для лужения жести, идущей на консервные банки. Академик А. Е. Ферсман так и называл олово — металлом консервной банки. Но на эти цели расходуется меньшая часть выплавляемого олова. Большая часть идет на производство припоев и *сплавов*, главным образом типографских и подшипниковых.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Органическая химия — наука об органических соединениях и их превращениях. Термин «органическая химия» был введен шведским ученым *Й. Берцелиусом* в начале XIX в. До этого вещества классифицировали по источнику их получения. Поэтому в XVIII в. различали три химии: «растительную», «животную» и «минеральную». В конце XVIII в. французский химик *А. Лавуазье* показал, что вещества, получаемые из организмов растений и животных (отсюда их название «органические соединения»), содержат в отличие от минеральных соединений лишь немногие элементы: *углерод, водород, кислород, азот,* а иногда *фосфор* и *серу.* Так как углерод непременно присутствует во всех органических соединениях, органическую химию с середины XIX в. часто называют химией соединений углерода.

Способность атомов углерода образовывать длинные неразветвленные и разветвленные цепи, а также кольца и присоединять к ним другие элементы или их группы является причиной разнообразия органических соединений и того, что они по своему числу значительно превосходят неорганические соединения. Ныне известно около 7 млн. органических соединений, а неорганических — примерно 200 тыс.

После работ А. Лавуазье и до середины XIX в. химики вели интенсивный поиск новых веществ в природных продуктах и разрабатывали новые способы их превращения. Особенное внимание уделялось определению элементного состава соединений, выводу их молекулярных формул и установлению зависимости свойств соединений от их состава. Оказалось, что некоторые соединения, обладая одинаковым составом, отличаются по своим свойствам. Такие соединения назвали изомерами (см. *Изомерия*). Было замечено, что многие соединения в химических реакциях обмениваются остающимися без изменения группами элементов. Эти группы получили наименование радикалов, а учение, пытавшееся представить органические соединения состоящими из таких радикалов,— теории радикалов. В 40—50-х гг. XIX в. предпринимались попытки классифицировать органические соединения по типу неорганических (например, этиловый спирт $C_2H_5 - O - H$ и диэтиловый эфир $C_2H_5 - O - C_2H_5$ относили к типу воды H—O—H). Однако все эти теории, так же как и определение элементного состава и молекулярной массы органических соединений, еще не опирались на твердый фундамент достаточно разработанного атомно-молекулярного учения. Поэтому в органической химии существовал разнобой в способах записи состава веществ, и даже такое простое соединение, как уксусная кислота, изображалось разными эмпирическими формулами: $C_4H_4O_4$, $C_8H_8O_4$, $C_2H_4O_2$, из которых правильной была лишь последняя.

Только после создания русским ученым *А. М. Бутлеровым теории химического строения* (1861) органическая химия получила прочную научную основу, обеспечившую ее стремительное развитие в последующем. Предпосылками для ее создания послужили успехи в разработке *атомно-молекулярного учения*, представлений о *валентности* и *химической связи* в 50-е гг. XIX в. Эта теория позволила предсказывать существование новых соединений и их свойства. Ученые приступили к систематическому *химическому синтезу* предсказываемых наукой органических соединений, не встречающихся в природе. Таким образом, органическая химия стала в значительной степени химией искусственных соединений.

В первой половине XIX в. химики-органики занимались синтезом и исследованием главным образом *спиртов, альдегидов, кислот* и некоторых других соединений — алициклических и бензоидных (см. *Алифатические соединения; Алициклические соединения*). Из веществ, не встречающихся в природе, были синтезированы производные *хлора*, *иода* и *брома*, а также первые металлоорганические соединения (см. *Элементоорганические соединения*). Новым источником органических соединений стала каменноугольная смола. Из нее выделены бензол, нафталин, фенол и другие бензоидные соединения, а также *гетероциклические соединения* — хинолин, пиридин.



Органическая химия — наука о соединениях углерода, которых известно уже около 7 млн

Во второй половине XIX в. синтезированы *углеводороды*, спирты, кислоты с разветвленной углеродной цепью, начались изучение строения и синтез соединений, важных в практическом отношении (индиго, изопрен, сахара́). Синтез сахаров (см. *Углеводы*) и многих других соединений стал возможен после возникновения *стереохимии*, продолжившей развитие теории химического строения. Органическая химия первой половины XIX в. была тесно связана с фармацией — наукой о лекарственных веществах

Во второй половине XIX в. наметился прочный союз органической химии с промышленностью, в первую очередь анилинокрасочной. Перед химиками были поставлены задачи расшифровки строения известных природных красителей (ализарин, индиго и др.), создания новых красителей, а также разработки технически приемлемых способов их синтеза. Так, в 70—80-х гг. XIX в. возникла прикладная органическая химия.

Конец XIX — начало XX в. ознаменовались созданием новых направлений в развитии органической химии. В промышленном масштабе стал использоваться богатейший источник органических соединений — нефть, и с этим было связано бурное развитие химии *алициклических соединений* и вообще химии *углеводородов* (см. *Нефтехимия*). Появились практически важные каталитические методы превращения органических соединений, созданные П. Сабатье во Франции, В. Н. Ипатьевым и позднее *Н. Д. Зелинским* в России (см. *Катализ*). Теория химического строения значительно углубилась в результате открытия *электрона* и создания электронных представлений о строении *атомов* и *молекул*. Были открыты и разработаны мощные методы физико-химических и физических исследований молекул, в первую очередь рентгеноструктурный анализ. Это позволило выяснить строение, а следовательно, понять свойства и облегчить синтез огромного числа органических соединений.

С начала 30-х гг. XX в. в связи с возникновением квантовой механики появились вычислительные методы, позволяющие расчетным путем делать заключения о строении и свойствах органических соединений (см. *Квантовая химия*).

Среди новых направлений химической науки — химия органических производных *фтора*, получивших большое практическое значение. В 50-х гг. XX в. возникла химия ценовых соединений (ферроцен и др.), представляющая соединительное звено между органической и *неорганической химией*. В практику химиков-органиков прочно вошло применение *изотопов*. Еще в начале XX в. были открыты свободно существующие органические радикалы (см. *Радикалы свободные*), а впоследствии создана химия неполновалентных органических соединений — ионов карбония, карбанионов, радикал-ионов, молекулярных ионов (см. *Ионы*). В 60-х гг. были синтезированы совершенно новые типы органических соединений, например катенаны, в которых отдельные циклические молекулы связаны друг с другом, подобно тому как изображают пять переплетенных олимпийских колец.

Органическая химия в XX в. приобрела огромное практическое значение, особенно для переработки нефти, синтеза *полимеров*, синтеза и изучения физиологически активных веществ. В результате из органической химии выделились в самостоятельные дисциплины такие ее направления, как *нефтехимия*, химия полимеров, биоорганическая химия.

Современная органическая химия имеет сложную структуру. Сердцевину ее составляет препаративная органическая химия, занимающаяся выделением из природных продуктов и искусственным приготовлением индивидуальных органических соединений, а также созданием новых методов их получения. Решить эти задачи невозможно без опоры на *аналитическую химию*, позволяющую судить о степени очистки, гомогенности (однородности) и индивидуальности органических соединений, предоставляющую данные об их составе и строении в изолированном состоянии, а также тогда, когда они выступают в качестве исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов реакции. Для этой цели аналитическая химия использует различные химические, физико-химические и физические методы исследования. Сознательный подход к решению задач, стоящих перед препаративной и аналитической органической химией, обеспечивается опорой их на теоретическую органическую химию. Предметом этой науки является дальнейшая разработка теории строения, а также формулирование зависимостей между составом и строением органических соединений и их свойствами, между условиями протекания органических реакций и их скоростью и достижением *химического равновесия*. Объектами теоретической органической химии могут быть как нереагирующие соединения, так и соединения во время их превращений, а также промежуточные, нестойкие образования, возникающие в ходе реакций.

Такая структура органической химии сложилась под влиянием различных факторов, важнейшим из которых были и остаются запросы практики. Именно этим объясняется то, например, обстоятельство, что в современной органической химии ускоренно развивается химия гетероциклических соединений, тесно связанная с таким прикладным направлением, как химия синтетических и природных лекарственных средств.

ОСАЖДЕНИЕ

Осадить вещества из *растворов* можно тремя различными способами: вытеснением, изменением *водородного показателя* (концентрации *ионов* водорода) или путем образования нерастворимых соединений. Если два вещества, растворяющиеся в отдельности в данном растворителе, взаимно труднорастворимы, то более растворимое из них при соответствующей концентрации будет вытеснять менее растворимое вещество. На этом принципе основаны два метода вытеснения: высаливание с использованием неорганических или органических *солей* в водных растворах и осаждение с использованием двух или более взаимно смешивающихся растворителей.

Для высаливания неорганическую или органическую соль в виде порошка или раствора прибавляют к раствору вещества. При помощи этого метода из

водных растворов выделяют растворители, ограниченно смешивающиеся с водой (*спирты, эфиры* и др.), органические *кислоты, аминокислоты, пептиды.* Изменяя природу или количество осадителя, можно осаждать вещества из раствора избирательно, оставляя более растворимые в смеси растворителей.

Осаждение растворителями применяется, когда *кристаллизация* невозможна из-за большой чувствительности вещества к повышенной температуре или из-за плохой его кристаллизуемости (например, осаждение *полимеров*).

ОСНОВАНИЯ

Часто основаниями называют металлсодержащие химические соединения, в которых каждый атом металла связан с одной или несколькими гидроксогруппами, например $NaOH$, $Ca(OH)_2$ и т. п. Однако класс оснований не ограничивается гидроксидами металлов. Понятие «основание» более сложное, оно возникает из рассмотрения кислотно-основных *химических равновесий.* В реакциях:

$$OH^- + H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4 + H_2O$$
$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+$$

серная и уксусная *кислоты* взаимодействуют с основаниями, отдавая им *протон* H^+. Вещества (а точнее, частицы, например анион OH^-), стремящиеся принять протон, называются основаниями (классическое определение Й. Бренстеда, 1923). Согласно такому определению, основные свойства вещества зависят от партнера — кислоты. Чем сильнее кислота, тем легче основание принимает протон (обратное определение также верно). Так, вода или уксусная кислота в присутствии сильных кислот ведут себя как основания:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+ \text{ (ион гидроксония)}$$
$$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftarrows HSO_4^- + CH_3COOH_2^+$$

(равновесие в этих реакциях смещено вправо).

Итак, по Бренстеду, нет основания без кислоты, как нет и кислоты без основания. Сила основания в каком-либо растворителе измеряется константой основности (K_b), которая прямо пропорциональна константе равновесия (K) реакции переноса протона (протолитической реакции) между основанием и растворителем. Например, константа равновесия для раствора аммиака в воде:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

выражается

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[H_2O][NH_3]}$$

Поскольку в разбавленных растворах концентрация растворителя постоянна, то ее вводят в константу и получают выражение для константы основности:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}.$$

По степени диссоциации (см. *Электролитическая диссоциация*) различают слабые основания, например NH_4OH, и сильные основания, например $NaOH$, $Ca(OH)_2$. Хорошо растворимые в воде основания называются щелочами. Все основания — растворимые и практически нерастворимые — реагируют с сильными кислотами с образованием соли и воды:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$$

ОТЩЕПЛЕНИЕ

Отщепление (или элиминирование) — один из видов реакций в *органической химии.* При этих реакциях из сравнительно большой молекулы образуются молекулы меньшей молекулярной массы. Иногда те же реакции называют реакциями расщепления, указывая тем самым, что в результате того или иного воздействия образуются два и больше различных веществ. Причинами реакций отщепления могут быть внешние воздействия или малая химическая стойкость органических соединений. Типичный пример реакции отщепления — образование на свету пропионовой кислоты из янтарной с отщеплением молекулы углекислого газа:

$$HOOC-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow CH_3CH_2COOH + CO_2$$

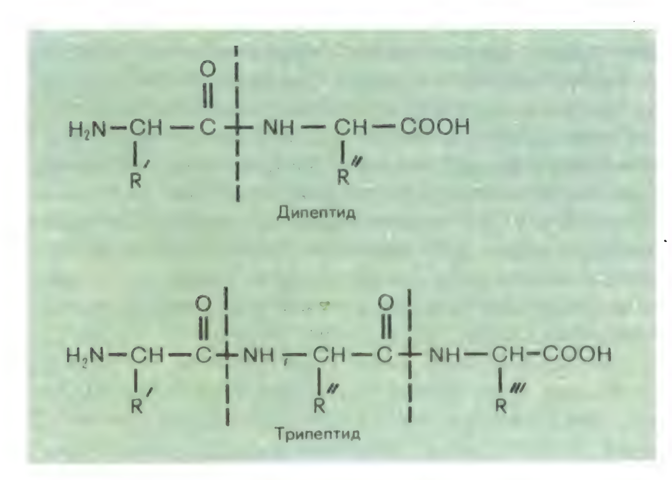
П

ПЕПТИДЫ

Пептидами (от греческого слова «пептос» — «сваренный») называются соединения, состоящие из остатков одинаковых или различных *аминокислот*, соединенных между собой так называемой пептидной связью (—CO—NH—). Пептиды, состоящие из двух аминокислотных остатков, называют дипептидами, из трех — трипептидами, из четырех — тетрапептидами, из многих аминокислотных остатков — полипептидами.

Низшие пептиды содержатся в небольших количествах во всех живых клетках. Пептидами являются многие природные биологически активные вещества: некоторые *гормоны*, отдельные *антибиотики*, различные токсины — вещества, угнетающие физиологические функции организмов.

Молекула любого пептида — это цепь с аминогруппой (—NH_2) на одном и карбоксильной группой (—COOH) на другом конце.



R′, R″, R‴ — обозначения боковых заместителей в отдельных аминокислотных остатках, отмеченных вертикальным пунктиром. Известны также пептиды циклического строения — циклопептиды.

ЭМИЛЬ ГЕРМАН ФИШЕР (1852—1919)



Немецкий химик-органик и биохимик, создатель пептидной теории строения белковых веществ, возглавлял Немецкое химическое общество.

Изучение углеводов и *алкалоидов* послужило Э. Фишеру основой для развития ряда основополагающих представлений *стереохимии*. Он исследовал стереоизомерные соединения углеводов, а также *аминокислот* — из последних соединений построены белки (см. *Изомерия*). Знание свойств стереоизомерных соединений позволило Э. Фишеру создать первые ме оды их синтеза. Он получил углеводы, а затем — аминокислоты и *пептиды* — модели природных белков.

Э. Фишер изучал действие *ферментов* на разнообразные, близкие по своему строению вещества. Он открыл, что ферменты обладают исключительной избирательностью своего действия, и сформулировал важное положение: «Каждый фермент должен соответствовать субстрату (т е разлагаемому ферментом соединению), как ключ замку» Это явление, получившее название специфичности ферментативного действия, стало одним из фундаментальных понятий энзимологии (науки о ферментах) и всей биологической химии в целом.

В результате исследования белковых веществ Э. Фишер попытался решить задачу, ответ на которую не могли получить до него несколько поколений ученых: как устроены белки? Он доказал, что белки построены из аминокислот, соединенных связью —CO — NH —, названной им пептидной связью. Э. Фишер синтезировал первые пептиды и, самое главное, показал, что встречающиеся в природе аминокислоты образуют бесконечно большое число комбинаций (см. *Изомерия*). Этим ученый объяснил огромное разнообразие белков, из которых построены живые организмы (см *Белки, Аминокислоты*).

За свою научную деятельность в 1902 г. Э. Фишер был удостоен Нобелевской премии.

Многие природные соединения с пептидной связью содержат остатки аминокислот, не встречающихся в *белках*, в том числе остатки D-аминокислот.

Низшие пептиды — это кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. По физическим и химическим свойствам они близки к аминокислотам. Высшие пептиды аморфны, с водой образуют коллоидные растворы (см. *Коллоидная химия*).

Пептиды обладают амфотерными свойствами (см. *Амфотерность*), хорошо растворимы в кислотах и щелочах.

В живых организмах пептиды образуются из аминокислот под действием *ферментов*. Химическим синтезом получены многие биологически активные природные пептиды и подобные им по строению вещества. Синтетические пептиды — удобные модели для изучения свойств белков. Успехи химии пептидов способствуют решению многих сложных проблем современной биохимии и молекулярной биологии.

ПЕРЕГОНКА

Перегонка — процесс разделения жидкой смеси путем частичного испарения и последующей конденсации паров (перехода их в жидкое состояние). Простейшая лабораторная установка для перегонки показана на с. 179. Колба для перегонки должна иметь боковой отросток, нагревать ее следует осторожно, чтобы избежать выброса капель жидкости в холодильник-конденсатор. В холодильник противотоком подается холодная вода из водопроводного крана. Получаемый в результате перегонки продукт называют конденсатом или дистиллятом, а то, что остается в колбе,— кубовым остатком.

Если смесь состоит из низкокипящего и высококипящего компонентов, то вначале конденсат обогащается низкокипящим веществом. Постепенно температура кипения смеси будет повышаться, и конденсат начнет обогащаться высококипящим компонентом. Можно собирать конденсат в виде отдельных порций с малым интервалом температур кипения, используя набор приемных колбочек. Такая перегонка называется дробной и применяется в лаборатории для разделения сложных смесей.

А если компоненты жидкой смеси разлагаются при температуре кипения? Как их тогда разделить? В этом случае применяют перегонку в вакууме. Температура кипения жидкости понижается с уменьшением внешнего давления, а температура ее разложения практически не связана с давлением. Для того чтобы получить разрежение в установке для перегонки жидкостей, ее через верхнюю часть приемника подсоединяют к роторному вакуум-насосу.

В производственных условиях при перегонке жидкостей создают разрежение порядка 10^4 Па. А если нужно создать большее разрежение, то применяют пароэжекционные насосы. В них разрежение создается струей пара, вырывающегося из сопла под давлением. С помощью такого насоса можно понизить давление в аппарате примерно до 10^3 Па.

Особый вид перегонки — перегонка с водяным паром. Ее применяют обычно, когда нужно отогнать органический растворитель от высоковязкого или порошкообразного материала, например от полимера. Тогда через толщу жидкости пропускают («барботируют») водяной пар. Необходимо, чтобы органическая жидкость не смешивалась с водой. В этом случае давление пара над системой равно сумме давлений над водой и органической жидкостью, и смесь будет кипеть при более низкой температуре, чем чистая вода.

Перегонка с однократным испарением жидкости применяется в тех случаях, когда нужно разделить компоненты, очень сильно отличающиеся по температурам кипения, или отогнать жидкость от твердого вещества. Но иногда бывает необходимо разделить смеси жидкостей с близкими температурами кипения. Даже при очень тщательной перегонке чистые компоненты можно получать, только если много раз повторить перегонку каждой фракции (части) конденсата.

Более эффективное разделение компонентов жидкой смеси происходит в ректификационной колонне (рис. на с. 179). В ней находится множество перегородок, на которых конденсируются пары жидкой смеси и многократно контактируют с новыми порциями паров, поступающих снизу. Колонна работает по принципу противотока. Пар, поднимаясь вверх, непрерывно обогащается более летучим компонентом. Эффективность колонны, т. е. ее разделяющая способность, определяется высотой, диаметром, продолжительностью контакта между жидкостью и паром.

В промышленности используются ректификационные колонны самых различных конструкций. Работают они в большом интервале температур, могут ра-

Ректификационная колонна.

Аппарат для перегонки.



ботать под очень глубоким вакуумом или под давлением в десятки тысяч кПа.

Разделение жидкостей по температурам кипения — один из важнейших принципов химической технологии, идет ли речь о разделении компонентов нефти или жидких продуктов химического синтеза, удалении нежелательных примесей или выделении ценного продукта.

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В молекулах многих веществ встречаются группировки из нескольких атомов одного и того же элемента, соединенных друг с другом. Химические соединения, содержащие связанные между собой атомы *кислорода*, называются перекисными соединениями. Обозначив буквой А атом или группу, с которыми связан кислород, можно изобразить общие формулы этих соединений разных типов, как А—ОО—А — перекиси, А—ОО — надперекиси, А—ООО — озониды, например: K_2O_2, KO_2, KO_3. Если А — атом углерода или органический радикал, это органические перекисные соединения, если нет — неорганические.

Все перекисные соединения нестойкие вещества, они разлагаются при нагревании, а также под действием ионизирующих излучений и т. д. Очень часто этот процесс происходит со взрывом. Но даже если разложение идет относительно спокойно, трудно точно указать температурный предел начала этого процесса и его постоянную скорость. Поэтому для оценки устойчивости перекисных соединений обычно пользуются временем их распада при данной температуре. У органических соединений она обычно ниже, чем у неорганических.

Разложение перекисных соединений происходит двояко. Например, пероксид водорода может распадаться по схеме $H_2O_2 \rightarrow 2HO\cdot$, выделяя два гидроксильных радикала — сильных окислителя, или по реакции $H_2O_2 = O_2 + 2H$ с образованием атомарного водорода — сильного восстановителя. Органические перекисные соединения, в частности типа перекиси бензоила, могут распадаться следующим образом:

$$R{-}C(O){-}O{-}O{-}C(O){-}R \rightarrow$$
$$\rightarrow 2R{-}C(O){-}O\cdot \rightarrow 2R\cdot + 2CO_2$$

Образовавшийся свободный радикал обладает очень высокой реакционной способностью; так, он может активно участвовать в реакции *полимеризации*.

Разнообразие свойств перекисных соединений определяет и различные пути их технического использования. На практике неорганические перекисные соединения обычно применяют как окислители, отбеливатели, источники кислорода, дезинфицирующие средства; органические перекисные соединения — как инициаторы реакции полимеризации, вулканизирующие агенты (см. *Каучуки и эластомеры*), реактивы при химическом синтезе кислородсодержащих соединений, а также как отбеливатели. Значительную роль играют перекисные соединения и в процессах *горения*, и в окислительных биохимических процессах.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодическая система — упорядоченное множество химических элементов, их естественная классификация, которая является графическим (табличным) выражением *периодического закона химических элементов*. Структура ее, во многом сходная с современной, разработана *Д. И. Менделеевым* на основе периодического закона в 1869—1871 гг.

Прообразом периодической системы был «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве», составленный Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г. На протяжении двух с половиной лет ученый непрерывно совершенствовал «Опыт системы», ввел представление о группах, рядах и периодах элементов. В результате структура периодической системы приобрела во многом современные очертания.

Важным для ее эволюции стало понятие о месте элемента в системе, определяемом номерами группы и периода. Опираясь на это понятие, Менделеев пришел к выводу, что необходимо изменить атомные массы некоторых элементов: *урана, индия*, церия и его спутников. Это было первое практическое применение периодической системы. Менделеев также впервые предсказал существование и свойства нескольких неизвестных элементов. Ученый подробно описал важнейшие свойства экаалюминия (будущего *галлия*), экабора (*скандия*) и экасилиция (*германия*). Кроме того, он предсказал существование аналогов *марганца* (будущих *технеция* и *рения*), теллура (*полония*), иода (*астата*), цезия (*франция*), бария (*радия*), тантала (протактиния). Прогнозы ученого в отношении данных элементов носили общий характер, поскольку эти элементы располагались в малоизученных областях периодической системы.

Первые варианты периодической системы во многом представляли лишь эмпирическое обобщение. Ведь был неясен физический смысл периодического закона, отсутствовало объяснение причин периодического изменения свойств элементов в зависимости от возрастания атомных масс. В связи с этим оставались нерешенными многие проблемы. Есть ли границы периодической системы? Можно ли определить точное количество существующих элементов? Оставалась неясной структура шестого периода — каково точное количество *редкоземельных элементов*? Было неизвестно, существуют ли еще элементы между *водородом* и *литием*, какова структура первого периода. Поэтому вплоть до физического обоснования

периодического закона и разработки теории периодической системы перед ней не раз возникали серьезные трудности. Неожиданным было открытие в 1894—1898 гг. пяти *инертных газов*, которым, казалось, не находилось места в периодической системе. Эта трудность была устранена благодаря идее включить в структуру периодической системы самостоятельную нулевую группу. Массовое открытие радиоэлементов на стыке XIX и XX вв. (к 1910 г. их число составило около 40) привело к резкому противоречию между необходимостью их размещения в периодической системе и ее сложившейся структурой. Для них было только 7 вакантных мест в шестом и седьмом периодах. Эта проблема была решена в результате установления правил сдвига и открытия *изотопов*.

Одна из главных причин невозможности объяснить физический смысл периодического закона и структуру периодической системы состояла в том, что было неизвестно, как устроен атом (см. *Атом*). Важнейшей вехой на пути развития периодической системы явилось создание атомной модели Э. Резерфордом (1911). На ее основе голландский ученый А. Ван ден Брук (1913) высказал предположение, что порядковый номер элемента в периодической системе численно равен заряду ядра его атома (Z). Это экспериментально подтвердил английский ученый Г. Мозли (1913). Периодический закон получил физическое обоснование: периодичность изменения свойств элементов стала рассматриваться в зависимости от Z — заряда ядра атома элемента, а не от атомной массы (см. *Периодический закон химических элементов*).

В результате структура периодической системы значительно упрочилась. Была определена нижняя граница системы. Это *водород* — элемент с минимальным $Z=1$. Стало возможным точно оценить количество элементов между водородом и *ураном*. Были определены «пробелы» в периодической системе, соответствующие неизвестным элементам с $Z=43$, 61, 72, 75, 85, 87. Однако оставались неясными вопросы о точном количестве редкоземельных элементов и, что особенно важно, не были вскрыты причины периодичности изменения свойств элементов в зависимости от Z.

Опираясь на сложившуюся структуру периодической системы и результаты изучения атомных спектров, датский ученый Н. Бор в 1918—1921 гг. развил представления о последовательности построения электронных оболочек и подоболочек в атомах. Ученый пришел к выводу, что сходные типы электронных конфигураций внешних оболочек атомов периодически повторяются. Таким образом, было показано, что периодичность изменения свойств химических элементов объясняется существованием периодичности в построении электронных оболочек и подоболочек атомов.

В настоящее время периодическая система охватывает 110 элементов. Из них все *трансурановые элементы* ($Z=93$—110), а также элементы с $Z=43$ (*технеций*), 61 (*прометий*), 85 (*астат*), 87 (*франций*) получены искусственно. За всю историю существования периодической системы было предложено очень большое количество (>500) вариантов ее графического изображения, преимущественно в виде таблиц, а также в виде различных геометрических фигур (пространственных и плоскостных), аналитических кривых (спиралей и пр.) и т. д. Наибольшее распространение получили короткая, полудлинная, длинная и лестничная формы таблиц. В настоящее время предпочтение отдается короткой форме (см. ил. на вклейке).

Фундаментальным принципом построения периодической системы является ее подразделение на группы и периоды. Менделеевское понятие рядов элементов ныне не употребляется, поскольку лишено физического смысла. Группы, в свою очередь, подразделяются на главную (*a*) и побочную (*b*) подгруппы. В каждой подгруппе содержатся элементы — химические аналоги. Элементы *a*- и *b*-подгрупп в большинстве групп также обнаруживают между собой определенное сходство, главным образом в высших степенях окисления, которые, как правило, равны номеру группы. Периодом называется совокупность элементов, которая начинается *щелочным металлом* и заканчивается *инертным газом* (особый случай — первый период). Каждый период содержит строго определенное количество элементов. Периодическая система состоит из восьми групп и семи периодов, причем седьмой период пока не завершен.

Особенность первого периода заключается в том, что он содержит всего 2 газообразных в свободном виде элемента: *водород* и *гелий*. Место водорода в системе неоднозначно. Поскольку он проявляет свойства, общие со *щелочными металлами* и с *галогенами*, то его помещают либо в I*a*-, либо в VII*a*-подгруппу, либо в обе одновременно, заключая в одной из подгрупп символ в скобки. Гелий — первый представитель VIII*a*-подгруппы. Долгое время гелий и все инертные газы выделяли в самостоятельную нулевую группу. Это положение потребовало пересмотра после синтеза химических соединений криптона, ксенона и радона. В результате инертные газы и элементы бывшей VIII группы (железо, кобальт, никель и платиновые металлы) были объединены в рамках одной группы.

Второй период содержит 8 элементов. Он начинается щелочным металлом *литием*, единственная степень окисления которого +1. Далее следует *бериллий* (металл, степень окисления +2). *Бор* проявляет уже слабо выраженный металлический характер и является неметаллом (степень окисления +3). Следующий за бором *углерод* — типичный неметалл, который проявляет степени окисления как +4, так и −4. *Азот, кислород, фтор* и неон — все неметаллы, причем у азота высшая степень окисления +5 соответствует номеру группы. Кислород и фтор относятся

к самым активным неметаллам. Инертный газ неон завершает период.

Третий период (*натрий* — аргон) также содержит 8 элементов. Характер изменения их свойств во многом аналогичен тому, который наблюдался для элементов второго периода. Но здесь есть и своя специфика. Так, *магний* в отличие от бериллия более металличен, так же как и *алюминий* по сравнению с бором. *Кремний, фосфор, сера, хлор,* аргон — все это типичные неметаллы. И все они, кроме аргона, проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы.

Как видим, в обоих периодах по мере увеличения Z наблюдается отчетливое ослабление металлических и усиление неметаллических свойств элементов. Д. И. Менделеев называл элементы второго и третьего периодов (по его словам, малых) типическими. Элементы малых периодов принадлежат к числу самых распространенных в природе. Углерод, азот и кислород (наряду с водородом) — органогены, т. е. основные элементы органической материи.

Все элементы первого—третьего периодов размещаются в *a*-подгруппах.

Четвертый период (*калий* — криптон) содержит 18 элементов. По Менделееву, это первый большой период. После щелочного металла *калия* и щелочноземельного металла *кальция* следует ряд элементов, состоящий из 10 так называемых переходных металлов (*скандий — цинк*). Все они входят в *b*-подгруппы. Большинство переходных металлов проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы, кроме *железа, кобальта* и *никеля*. Элементы, начиная с *галлия* и кончая криптоном, принадлежат к *a*-подгруппам. Для криптона известен ряд химических соединений.

Пятый период (*рубидий* — ксенон) по своему построению аналогичен четвертому. В нем также содержится вставка из 10 переходных металлов (*иттрий — кадмий*). У элементов этого периода есть свои особенности. В триаде рутений — родий — палладий для рутения известны соединения, где он проявляет степень окисления +8. Все элементы *a*-подгрупп проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы. Особенности изменения свойств у элементов четвертого и пятого периодов по мере роста Z имеют по сравнению со вторым и третьим периодами более сложный характер.

Шестой период (*цезий* — радон) включает 32 элемента. В этом периоде кроме 10 переходных металлов (лантан, *гафний — ртуть*) содержится еще и совокупность из 14 *лантаноидов* — от церия до лютеция. Элементы от церия до лютеция химически очень похожи, и на этом основании их давно включают в семейство *редкоземельных элементов*. В короткой форме периодической системы ряд лантаноидов включают в клетку лантана и расшифровку этого ряда дают внизу таблицы (см. *Лантаноиды*).

В чем состоит специфика элементов шестого периода? В триаде осмий — иридий — платина для осмия известна степень окисления +8. *Астат* имеет достаточно выраженный металлический характер. Радон обладает наибольшей реакционной способностью из всех инертных газов. К сожалению, из-за того, что он сильно радиоактивен, его химия мало изучена (см. *Радиоактивные элементы*).

Седьмой период начинается с *франция*. Подобно шестому, он также должен содержать 32 элемента, но из них пока известны 24. *Франций* и *радий* соответственно являются элементами I*a*- и II*a*-подгрупп, актиний принадлежит к III*b*-подгруппе. Далее следует семейство *актиноидов*, которое включает элементы от тория до лоуренсия и размещается аналогично лантаноидам. Расшифровка этого ряда элементов также дается внизу таблицы.

Теперь посмотрим, как изменяются свойства химических элементов в подгруппах периодической системы. Основная закономерность этого изменения заключается в усилении металлического характера элементов по мере роста Z. Особенно отчетливо эта закономерность проявляется в III*a*—VII*a*-подгруппах. Для металлов I*a*—III*a*-подгрупп наблюдается рост химической активности. У элементов IV*a*—VII*a*-подгрупп по мере увеличения Z наблюдается ослабление химической активности элементов. У элементов *b*-подгрупп характер изменения химической активности более сложен.

Теория периодической системы была разработана Н. Бором и другими учеными в 20-х гг. XX в. и основана на реальной схеме формирования электронных конфигураций атомов (см. *Атом*). Согласно этой теории, по мере роста Z заполнение электронных оболочек и подоболочек в атомах элементов, входящих в периоды периодической системы, происходит в следующей последовательности:

Номера периодов

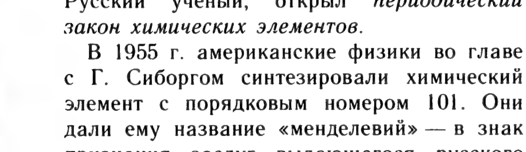
1	2	3	4	5	6	7
1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d7p

На основании теории периодической системы можно дать следующее определение периода: период есть совокупность элементов, начинающаяся элементом со значением n, равным номеру периода, и $l=0$ (*s*-элементы) и заканчивающаяся элементом с тем же значением n и $l=1$ (p-элементы) (см. *Атом*). Исключение составляет первый период, содержащий только 1*s*-элементы. Из теории периодической системы следуют числа элементов в периодах: 2, 8, 8, 18, 18, 32...

На приложенный цветной вкладке символы элементов каждого типа (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы) изображены на определенном цветовом фоне: *s*-элементы — на красном, *p*-элементы — на оранжевом, *d*-элементы — на синем, *f*-элементы — на зеленом. В каждой клетке приведены порядковые номера и атомные массы элементов, а также электронные конфигурации внешних электронных оболочек.

Из теории периодической системы следует, что к *а*-подгруппам принадлежат элементы с *n*, равным номеру периода, и $l=0$ и 1. К *b*-подгруппам относятся те элементы, в атомах которых происходит достройка оболочек, ранее остававшихся незавершенными. Именно поэтому первый, второй и третий периоды не содержат элементов *b*-подгрупп.

Структура периодической системы элементов тесно связана со строением атомов химических элементов. По мере роста *Z* периодически повторяются сходные типы конфигурации внешних электронных оболочек. А именно они определяют основные особенности химического поведения элементов. Эти особенности по-разному проявляются для элементов *а*-подгрупп (*s*- и *p*-элементы), для элементов *b*-подгрупп (переходные *d*-элементы) и элементов *f*-семейств — *лантаноидов* и *актиноидов*. Особый случай представляют элементы первого периода — водород и гелий. Для *водорода* характерна высокая химическая активность, потому что его единственный 1*s*-электрон легко отщепляется. В то же время конфигурация *гелия* ($1s^2$) весьма устойчива, что обусловли-



ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ (1834—1907)



Русский ученый, открыл *периодический закон химических элементов*.

В 1955 г. американские физики во главе с Г. Сиборгом синтезировали химический элемент с порядковым номером 101. Они дали ему название «менделевий» — в знак признания заслуг выдающегося русского ученого. Периодическая система, созданная им уже более 120 лет назад, служит ключом к открытию новых элементов.

Периодический закон и периодическая система стали важнейшим вкладом Д. И. Менделеева в развитие естествознания. Но они составляют лишь часть огромного творческого наследия ученого. Полное собрание его сочинений — 25 объемистых томов, настоящая энциклопедия знаний.

Менделеев привел в систему разрозненные сведения об *изоморфизме*, и это сыграло свою роль в развитии *геохимии*. Он открыл критическую температуру кипения, выше которой вещество не может находиться в жидком состоянии, разработал гидратную теорию *растворов* и поэтому по праву считается выдающимся физикохимиком. Он провел глубокие исследования свойств разреженных газов, показав себя прекрасным физиком-экспериментатором. Менделеев предложил теорию неорганического происхождения нефти, до сих пор имеющую приверженцев; разработал процесс приготовления бездымного пороха; изучал воздухоплавание, метеорологию, совершенствовал технику измерений. Будучи управляющим Главной палаты мер и весов, много сделал для развития науки об измерениях — метрологии. За свои научные заслуги Менделеев был избран членом более 70 академий и научных обществ разных стран мира.

В научной деятельности ученый видел, по его словам, свою «первую службу Родине».

Вторая служба — педагогическая деятельность. Менделеев был автором учебника «Основы химии», который при его жизни выдержал 8 изданий и не раз переводился на иностранные языки. Менделеев преподавал во многих учебных заведениях Петербурга. «Из тысяч моих учеников много теперь повсюду видных деятелей, и, встречая их, всегда слышал, что доброе в них семя полагал, а не простую отбывал повинность»,— писал ученый на склоне лет...

Многогранной и полезной была «третья служба Родине» — на ниве промышленности и сельского хозяйства. Здесь Менделеев проявил себя подлинным патриотом, заботившимся о развитии и будущем России. В своем имении Боблово он ставил «опыты по разведению хлебов». Детально изучал способы добычи нефти и дал много ценных рекомендаций по их усовершенствованию. Он постоянно вникал в насущные нужды промышленности, посещал фабрики и заводы, рудники и шахты. Авторитет Менделеева был настолько высок, что его постоянно приглашали экспертом для решения сложных экономических проблем. Незадолго до смерти он опубликовал книгу «К познанию России», в которой наметил обширную программу развития производительных сил страны.

«Посев научный взойдет для жатвы народной» — таков был девиз всей деятельности ученого.

Менделеев был одним из культурнейших людей своего времени. Он глубоко интересовался литературой и искусством, собрал огромную коллекцию репродукций картин художников разных стран и народов. На его квартире часто происходили встречи выдающихся деятелей русской науки и культуры.

вает его химическую бездеятельность.

У элементов *a*-подгрупп происходит заполнение внешних электронных оболочек атомов (с *n*, равным номеру периода), поэтому свойства этих элементов заметно изменяются по мере роста *Z*. Так, во втором периоде *литий* (конфигурация $2s$) — активный металл, легко теряющий единственный валентный электрон; *бериллий* ($2s^2$) — также металл, но менее активный вследствие того, что его внешние электроны более прочно связаны с ядром. Далее, *бор* ($2s^2p$) имеет слабо выраженный металлический характер, а все последующие элементы второго периода, у которых происходит построение $2p$-подоболочки, являются уже неметаллами. Восьмиэлектронная конфигурация внешней электронной оболочки неона ($2s^2p^6$) — *инертного газа* — очень прочна.

Химические свойства элементов второго периода объясняются стремлением их атомов приобрести электронную конфигурацию ближайшего инертного газа (конфигурацию *гелия* — для элементов от *лития* до *углерода* или конфигурацию неона — для элементов от *углерода* до *фтора*). Вот почему, например, *кислород* не может проявлять высшей степени окисления, равной номеру группы: ведь ему легче достичь конфигурации неона путем приобретения дополнительных электронов. Такой же характер изменения свойств проявляется у элементов третьего периода и у *s*- и *p*-элементов всех последующих периодов. В то же время ослабление прочности связи внешних электронов с ядром в *a*-подгруппах по мере роста *Z* проявляется в свойствах соответствующих элементов. Так, для *s*-элементов отмечается заметный рост химической активности по мере роста *Z*, а для *p*-элементов — нарастание металлических свойств.

В атомах переходных *d*-элементов достраиваются не завершенные ранее оболочки со значением главного квантового числа *n*, на единицу меньшим номера периода. За отдельными исключениями, конфигурация внешних электронных оболочек атомов переходных элементов — ns^2. Поэтому все *d*-элементы являются металлами, и именно поэтому изменения свойств *d*-элементов по мере роста *Z* не так резки, как это наблюдается у *s*- и *p*-элементов. В высших степенях окисления *d*-элементы проявляют определенное сходство с *p*-элементами соответствующих групп периодической системы.

Особенности свойств элементов триад (VIII *b*-подгруппа) объясняются тем, что *b*-подоболочки близки к завершению. Вот почему *железо*, *кобальт*, *никель* и *платиновые металлы*, как правило, не склонны давать соединения высших степеней окисления. Исключение составляют лишь рутений и осмий, дающие оксиды RuO_4 и OsO_4. У элементов I*b*- и II*b*-подгрупп *d*-подоболочка фактически оказывается завершенной. Поэтому они проявляют степени окисления, равные номеру группы.

В атомах *лантаноидов* и *актиноидов* (все они *металлы*) происходит достройка ранее не завершенных электронных оболочек со значением главного квантового числа *n* на две единицы меньше номера периода. В атомах этих элементов конфигурация внешней электронной оболочки (ns^2) сохраняется неизменной, а заполняется третья снаружи N-оболочка $4f$-электронами. Вот почему *лантаноиды* так сходны.

У *актиноидов* дело обстоит сложнее. В атомах элементов с $Z=90-95$ электроны $6d$ и $5f$ могут принимать участие в химических взаимодействиях. Поэтому актиноиды имеют гораздо больше степеней окисления. Например, для *нептуния*, *плутония* и америция известны соединения, где эти элементы выступают в семивалентном состоянии. Только у элементов, начиная с кюрия ($Z=96$), становится устойчивым трехвалентное состояние, но и здесь есть свои особенности. Таким образом, свойства актиноидов значительно отличаются от свойств лантаноидов, и оба семейства поэтому нельзя считать подобными.

Семейство актиноидов заканчивается элементом с $Z=103$ (лоуренсий). Оценка химических свойств курчатовия ($Z=104$) и нильсбория ($Z=105$) показывает, что эти элементы должны быть аналогами соответственно *гафния* и *тантала*. Поэтому ученые полагают, что после семейства актиноидов в атомах начинается систематическое заполнение $6d$-подоболочки. Оценка химической природы элементов с $Z=106-110$ экспериментально не проводилась.

Конечное число элементов, которое охватывает периодическая система, неизвестно. Проблема ее верхней границы — это, пожалуй, основная загадка периодической системы. Наиболее тяжелый элемент, который удалось обнаружить в природе,— это *плутоний* ($Z=94$). Достигнутый предел искусственного ядерного синтеза — элемент с порядковым номером 110. Остается открытым вопрос: удастся ли получить элементы с бóльшими порядковыми номерами, какие и сколько? На него нельзя пока ответить сколь-либо определенно.

С помощью сложнейших расчетов, выполненных на электронных вычислительных машинах, ученые попытались определить строение атомов и оценить важнейшие свойства «сверхэлементов», вплоть до огромных порядковых номеров ($Z=172$ и даже $Z=184$). Полученные результаты оказались весьма неожиданными. Например, в атоме элемента с $Z=121$ предполагается появление $8p$-электрона; это после того, как в атомах с $Z=119$ и 120 завершилось формирование $8s$-подоболочки. А ведь появление *p*-электронов вслед за *s*-электронами наблюдается только в атомах элементов второго и третьего периодов. Расчеты показывают также, что у элементов гипотетического восьмого периода заполнение электронных оболочек и подоболочек атомов происходит в очень сложной и своеобразной последовательности. Поэтому оценить свойства соответствующих элементов — проблема весьма сложная. Казалось бы, восьмой период должен содержать 50 элементов ($Z=119-168$), но, согласно расчетам, он должен завершаться у элемента с $Z=164$, т. е. на 4 порядковых номера раньше.

А «экзотический» девятый период, оказывается, должен состоять из 8 элементов. Вот его «электронная» запись: $9s^2 8p^4 9p^2$. Иными словами, он содержал бы всего 8 элементов, как второй и третий периоды.

Трудно сказать, насколько соответствовали бы истине расчеты, проделанные с помощью ЭВМ. Однако если бы они были подтверждены, то пришлось бы серьезно пересмотреть закономерности, лежащие в основе периодической системы элементов и ее структуры.

Периодическая система сыграла и продолжает играть огромную роль в развитии различных областей естествознания. Она явилась важнейшим достижением *атомно-молекулярного учения*, способствовала появлению современного понятия «химический элемент» и уточнению понятий о простых веществах и соединениях.

Закономерности, вскрытые периодической системой, оказали существенное влияние на разработку теории строения атомов, открытие *изотопов*, появление представлений о ядерной периодичности. С периодической системой связана строго научная постановка проблемы прогнозирования в химии. Это проявилось в предсказании существования и свойств неизвестных элементов и новых особенностей химического поведения элементов уже открытых. Ныне периодическая система представляет фундамент химии, в первую очередь неорганической, существенно помогая решению задачи химического синтеза веществ с заранее заданными свойствами, разработке новых полупроводниковых материалов, подбору специфических катализаторов для различных химических процессов и т. д. И наконец, периодическая система лежит в основе преподавания химии.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон химических элементов — фундаментальный закон природы, устанавливающий периодичность изменения свойств химических элементов по мере увеличения зарядов ядер их атомов. Датой открытия закона считается 1 марта (17 февраля по старому стилю) 1869 г., когда Д. И. Менделеев завершил разработку «Опыта системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Термин «периодический закон» («закон периодичности») ученый впервые употребил в конце 1870 г. По словам Менделеева, открытию периодического закона способствовали «три рода данных». Во-первых, наличие достаточно большого числа известных элементов (63); во-вторых, удовлетворительная изученность свойств большинства из них; в-третьих, то, что атомные веса многих элементов были определены с хорошей точностью, благодаря чему химические элементы можно было расположить в естественный ряд сообразно увеличению их атомных весов. Решающим условием открытия закона Менделеев считал сравнение всех элементов по величинам атомных весов (ранее сравнивались лишь химически сходные элементы).

Классическая формулировка периодического закона, данная Менделеевым в июле 1871 г., гласила: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса». Эта формулировка сохраняла силу на протяжении более 40 лет, но периодический закон оставался лишь констатацией фактов и не имел физического обоснования. Оно стало возможным лишь в середине 1910-х гг., когда была разработана ядерно-планетарная модель атома (см. *Атом*) и установлено, что порядковый номер элемента в периодической системе численно равен заряду ядра его атома. В итоге стала возможной физическая формулировка периодического закона: «Свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величин зарядов ядер (Z) их атомов». Она широко используется до сих пор. Сущность периодического закона может быть выражена и другими словами: «Конфигурации внешних электронных оболочек атомов периодически повторяются по мере роста Z»; это своеобразная «электронная» формулировка закона.

Существенная особенность периодического закона заключается в том, что, в отличие от некоторых других фундаментальных законов природы (например, закона всемирного тяготения или закона эквивалентности массы и энергии), он не имеет количественного выражения, т. е. не может быть записан в виде какой-либо математической формулы или уравнения. Между тем и сам Менделеев, и другие ученые пытались искать математическое выражение закона. В виде формул и уравнений могут быть количественно выражены различные закономерности построения электронных конфигураций атомов в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел. Что же касается периодического закона, то он имеет наглядное графическое отражение в виде периодической системы химических элементов, представленной главным образом различными видами таблиц (см. вклейку).

Периодический закон — универсальный закон для всей Вселенной, проявляющийся везде, где существуют материальные структуры атомного типа. Однако периодически изменяются по мере роста Z не только конфигурации атомов. Оказалось, что строение и свойства атомных ядер также изменяются периодически, хотя сам характер периодического изменения здесь много сложнее, чем в случае атомов: в ядрах происходит закономерное построение протонных и нейтронных оболочек. Ядра, в которых эти оболочки заполнены (в них содержится 2, 8, 20, 50, 82, 126 протонов или нейтронов), получили название «магических» и рассматриваются как своеобразные границы периодов периодической системы атомных ядер.

ПЕСТИЦИДЫ

Точный перевод этого слова с латыни — «убивающие заразу» — не совсем верно отражает его суть. Правильнее звучит вольный перевод — «химические средства борьбы с вредителями, паразитами, сорняками и болезнями растений». Для защиты от множества разнообразных вредителей в наши дни применяется более 20 типов пестицидов, различающихся по объектам и механизмам воздействия. К их числу относят *гербициды*, *инсектициды*, зооциды, фунгициды, репелленты (отпугивающие насекомых) и аттрактанты (привлекающие их), всевозможные протравы для семян, хемостерилизаторы, дефолианты, регуляторы роста и т. д.

Состав и структура пестицидов чрезвычайно разнообразны. Можно выделить наиболее распространенные группы веществ: галоидопроизводные циклических органических соединений, триазины, карбаматы, фосфороорганические соединения, нитрилы и др. Большинство этих веществ могут оказывать вредное действие также на организмы теплокровных животных и человека, поэтому производство и применение пестицидов в нашей стране строго регламентируются. Существуют несколько различных классификаций пестицидов: по составу и назначению, по способам их проникновения в организм насекомых, по токсичности, по скорости разложения в природных условиях и т. д.

Мировое производство пестицидов сейчас превысило 2000 т в год.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

Пластмассы — это материалы на основе *высокомолекулярных соединений* (*полимеров*). При нагревании им можно придавать различную форму. На этом свойстве основано производство разнообразных изделий из них. Как правило, пластмасса — смесь нескольких веществ; полимер — лишь одно из них, но самое важное. Он связывает остальные компоненты в единую, более или менее однородную массу, поэтому полимер часто называют связующим. Первоначально пластмассы получали на основе природных полимеров — производных целлюлозы, каучука, молочного белка казеина и др.; потом в качестве связующих стали применять и синтетические полимеры — фенолформальдегидные смолы, полиакрилаты, полиэфиры и др. Общее для всех пластмасс — то, что во время формирования изделий их полимерсвязующее находится в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом.

На начальных стадиях формования изделия из пластмассы молекулы полимера практически всегда имеют линейную или разветвленную структуру. Если эта структура сохраняется и после формования, пластмасса может многократно при нагревании возвращаться в вязкотекучее состояние. Материалы, обладающие этим свойством, называют термопластичными (т е р м о п л а с т а м и). К их числу относятся такие известные пластики, как полиэтилен, полистирол, полиамиды и поликарбонаты. Если же в процессе формования изделия происходит сшивка макромолекул и полимер, твердея, приобретает сетчатое строение, то такую пластмассу уже нельзя возвратить в вязкотекучее состояние нагреванием или растворением. Эти пластмассы называются термореактивными (р е а к т о п л а с т а м и). Среди них — пластики на основе фенолформальдегидных, алкидных, эпоксидных смол.

Сейчас $^{3}/_{4}$ мирового производства пластмасс приходится на термопласты. Наиболее широко пластмассы используются в машиностроении, электротехнике, легкой и пищевой промышленности, строительной индустрии.

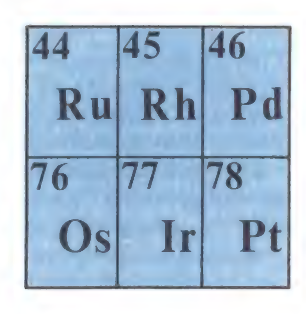
Особенно быстро растет потребление наполненных пластмасс — как реактопластов, так и термопластов, хотя наполнение последних и встречает некоторые технические трудности. Наполнители — чаще всего в виде порошка или волокна — вводят в пластмассы, решая тем самым и экономические, и технические задачи. Введение наполнителя обычно значительно удешевляет пластики и расширяет сырьевую базу их производства. В то же время наполнением можно придать пластмассе многие специфические свойства. Например, полимеры с наполнителем в виде алмазной и карборундовой пыли — отличный шлифовальный материал.

В состав пластических масс часто вводят добавки разного назначения: противостарители, красители, пластификаторы.

Изделия из пластмасс очень легкие (имеют малую плотность), большинство пластмасс почти не проводят электрического тока и тепла, многие устойчивы к коррозии в агрессивных средах, некоторые не теряют своих прочностных свойств даже при значительном изменении температуры. Из пластических масс можно получать при помощи формования изделия разнообразной конфигурации, заменять ими металлические детали в промышленном производстве. Поэтому пластмассы находят очень широкое применение во многих областях человеческой деятельности.

Многие современные пластмассы предвосхитили по своим свойствам большинство природных материалов. Некоторые из них имеют столь ценные свойства, что в природе вообще нет им аналогов. Производство пластмасс развивается быстрее, чем производство металлов. Развитие *химической технологии*, помогающей создать материалы с заранее заданными свойствами, позволяет предположить, что пластмассы — один из важнейших материалов будущего.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ



Платиновые металлы — общее название химических элементов рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины. Все они размещаются в VIII b-подгруппе периодической системы, причем первая триада (Ru — Rh — Pd) — в пятом, а вторая (Os — Ir — Pt) — в шестом ее периодах.

В природе они встречаются главным образом в самородном состоянии — в виде небольших примесей к другим рудам и минералам. Крупные самородки находят редко; вес наибольшего из них не превышает 1 кг.

За свой красивый внешний вид, стойкость по отношению к различным химическим реагентам, высокие температуры плавления платина, ее спутники, а также похожие на них *золото* и *серебро* получили название благородных металлов.

Хотя платиновые металлы встречаются на Земле в самородном виде даже чаще, чем золото, они не были обнаружены в древности, подобно серебру и золоту. Причина — большая рассеянность платиновых металлов по разным рудам и минералам. Правда, есть сведения, что платину использовали в древнем мире. Но достоверно она была описана лишь в 1748 г., а ее название в переводе с испанского буквально означает «серебришко». Палладий открыл в 1803 г. английский химик У. Волластон. Он же в 1804 г. открыл родий, а его соотечественник С. Теннант — осмий и иридий. Родий (от греч. «родон» — «роза») и иридий (от греч. «ириоэйдес» — «радужный») получили названия из-за цвета их солей, осмий — в связи с резким запахом его оксида (от греч. «осмэ» — «запах»). Имя же палладия «астрономическое», дано в честь астероида Паллады. Последний представитель платинового семейства был обнаружен русским химиком К. К. Клаусом в 1844 г. и назван рутением (латинское название России). Клаус был крупнейшим специалистом по платиновым металлам середины прошлого века, создателем отечественной школы по химии платины и ее спутников. Первый специальный Институт платины был создан в нашей стране в 1918 г.

Важные особенности платиновых металлов выясняются при сопоставлении их свойств по горизонтали (в каждой из триад) и по вертикали (последовательные элементы различных триад). Так, химическая активность элементов в триадах возрастает слева направо, поэтому самыми реакционноспособными оказываются палладий и платина. Парные элементы по вертикали более сходны, чем соседи по горизонтали. Например, рутений и осмий состоят в большем родстве, чем рутений и родий или осмий и иридий. Характерная черта всех платиновых металлов — редкая устойчивость по отношению к кислотам; лишь палладий уступает горячей азотной кислоте, медленно растворяясь в ней.

При действии кислорода на поверхности платиновых металлов образуется тонкая и прочная оксидная пленка, причем известны оксиды, соответствующие разным степеням окисления — от +2 до +6. И только рутений и осмий дают восьмивалентные производные — RuO_4 и OsO_4 — очень своеобразные соединения с резким запахом. Устойчивее других элементов по отношению к кислороду платина; зато рутений труднее других платиновых металлов реагирует с серой, иридий — с хлором, родий — со фтором. Почему это так, химики четко объяснить пока не могут. И подобных «тонкостей» немало в химии платиновых металлов.

Платина (в особенности) и ее спутники — прекрасные комплексообразователи. Получение и изучение комплексных соединений платиновых металлов сыграли огромную роль в создании современной химии *координационных соединений*, способствовали познанию ее важнейших закономерностей.

Если сравнить свойства платиновых металлов и триады железа (Fe — Co — Ni), то в них можно отыскать много общего, хотя железо, кобальт и никель сильнее отличаются друг от друга. Элементы VIII b-подгруппы являются как бы переходными между элементами подгрупп марганца, технеция, рения и меди, серебра, золота.

Несмотря на то что платиновые металлы — драгоценные металлы, они широко используются в технике и промышленности, в том числе и в химии, где их применяют как катализаторы, а также для изготовления различных приборов и лабораторной посуды.

ПЛУТОНИЙ



Плутоний — следующий после *нептуния* синтезированный трансурановый элемент (см. *Трансурановые элементы*). Открыт группой американских физиков во главе с Г. Сиборгом зимой 1940—41 гг. Названный по наименованию планеты Плутон, элемент был получен согласно *ядерной реакции*:

$$^{238}_{92}U(\alpha, 2n)^{238}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu.$$

Этот первый изотоп плутония — $^{238}_{94}Pu$ — характеризовался периодом полураспада ($T_{1/2}$) 86,4 года. Определяющую роль в изучении элемента сыграл другой его изотоп с $T_{1/2}=24\,360$ лет, синтезированный под руководством Сиборга весной 1941 г. Существенная особенность этого изотопа состоит в том, что он является высокоэффективным *ядерным горючим*. Эта особенность способствовала всестороннему изучению химических свойств плутония, который ныне по праву считается одним из наиболее изученных элементов периодической системы. Плутоний также использовался в качестве мишени в синтезе некоторых более тяжелых трансурановых элементов. Сейчас известно 15 *изотопов* плутония.

Плутоний — хрупкий серебристо-белый металл, плотность 19,8 г/см^3, $t_{пл}=640°$ С, $t_{кип}=3350°$ С. Принадлежит к семейству *актиноидов*. В химических реакциях проявляет большой диапазон степеней окисления — от +2 до +7 (наиболее устойчивая степень окисления +4).

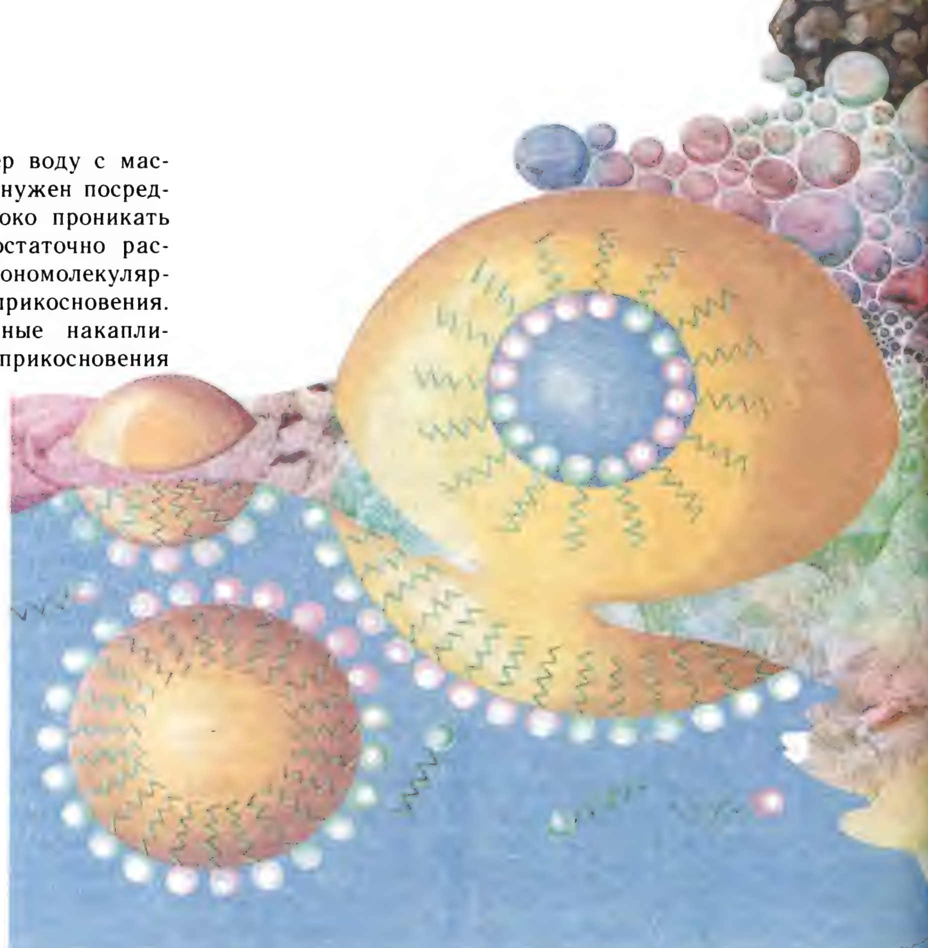
В очень небольших количествах плутоний (как и нептуний) образуется в природе в качестве продуктов ядерных реакций *урана* с *нейтронами*.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Как смешать несмешиваемое, например воду с маслом? Чтобы соединить несоединяемое, нужен посредник. Ему совсем не обязательно глубоко проникать в массу того и другого вещества, достаточно распределиться равномерным, хотя бы мономолекулярным, слоем на поверхности их соприкосновения. Такие посредники, вещества, способные накапливаться на межфазной поверхности соприкосновения двух тел, называются поверхностно-активными.

Стирка — самый наглядный пример применения поверхностно-активных веществ. Но еще шире используются они в промышленности. Приготовить смазку из разнородных компонентов, распределить полярный наполнитель в неполярном полимере (см. *Полимеры*), отделить ценную руду от пустой породы — ни одну из этих технических задач не удалось бы решить, если бы люди не умели пользоваться поверхностно-активными веществами.

Простейшее из таких веществ — обычное мыло, т. е. натриевые и калиевые соли высших *карбоновых кислот*, например стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ или олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$; их получают *гидролизом* (омылением) природных *жиров* под действием водных растворов щелочей. Уже давно научились получать моющие средства (они же — поверхностно-активные вещества) действием серной кислоты на природные масла. Французский химик Э. Фреми первым приготовил такие препараты в 1831 г. из оливкового и миндального масел. В конце XIX в. русский химик Г. С. Петров действием серной кислоты на продукты пере-



Молекулы мыла — стеарата натрия — не дают капелькам масла в воде или капелькам воды в масле сливаться друг с другом, удерживают их во взвешенном состоянии и тем самым стабилизируют смесь масла с водой. Метод флотации — эффективный способ обогащения полезных ископаемых — основан на действии поверхностно-активных веществ. Пена выносит наверх частички ценного минерала, прилипающие к пузырькам воздуха, а частички пустой породы, смачиваемые водой, опускаются на дно. Этот метод позволяет использовать бедные руды для получения редких металлов: железа, меди, золота...

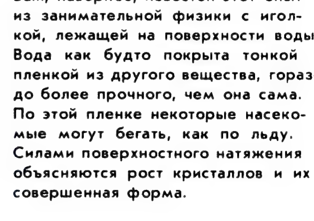
работки нефти получил поверхностно-активные вещества — алкилсульфонаты, которые широко применяются и по сей день. И наконец, в середине XX в. к списку основных поверхностно-активных добавились органические вещества с общей формулой:

$$C_nH_{2n+1}-C_6H_4-O(-CH_2CH_2O-)_x-$$
$$-CH_2CH_2OH$$

Для всех применяемых сейчас поверхностно-активных веществ характерно дифильное строение молекул: в каждой молекуле содержатся атомные группы, сильно различающиеся по характеру взаимодействия с окружающей средой. Так, один или несколько углеводородных радикалов в молекуле имеют химическое сродство к углеводородам и маслам, т. е. отличаются олеофильностью. Другая часть молекулы имеет сродство к воде, т. е. характеризуется гидрофильностью. Слабо взаимодействующие с водой олеофильные группы определяют стремление молекулы к переходу из водной (полярной) среды в углеводородную (неполярную). Гидрофильные группы атомов, наоборот, удерживают молекулу в полярной среде. Именно поэтому такого рода вещества и могут играть, например, роль посредников между водой и маслом (см. рис. на с. 188).

По типу гидрофильных групп поверхностно-активные вещества делят на ионные, или ионогенные, и неионные, или неионогенные. Ионные поверхностно-активные вещества распадаются в воде на *ионы*, одни из которых обладают поверхностной активностью, другие — неактивны. Если активны анионы, поверхностно-активные вещества называют анионными; если активны катионы, эти вещества называются катионными. Анионные поверхностно-активные вещества — это органические кислоты и их соли; катионные — основания и их соли.

В зависимости от назначения и химического состава поверхностно-активные вещества выпускают в виде твердых продуктов (кусков, хлопьев, гранул, порошков), жидкостей и полужидких веществ (паст, *гелей*).


Вам, наверное, известен этот опыт из занимательной физики с иголкой, лежащей на поверхности воды. Вода как будто покрыта тонкой пленкой из другого вещества, гораздо более прочного, чем она сама. По этой пленке некоторые насекомые могут бегать, как по льду. Силами поверхностного натяжения объясняются рост кристаллов и их совершенная форма.

Чрезвычайно важна роль поверхностных явлений в живой природе. По мнению современной науки жизнь могла возникнуть либо на поверхности раздела фаз, либо на поверхности взвешенных в воде частичек ила, либо в поверхностном слое самой воды. Все сложнейшие процессы, происходящие в живой клетке, идут на поверхности оболочек — мембран, которые как бы сортируют вещества, проникающие в клетку: какие пропустить, какие — нет.

Важнейшие области применения поверхностно-активных веществ: производство мыл и моющих средств, текстильно-вспомогательных веществ, используемых для обработки тканей, лакокрасочной продукции. Поверхностно-активные вещества используются во многих технологических процессах химической, нефтехимической, химико-фармацевтической, пищевой промышленности.

Общую теорию действия поверхностно-активных веществ разработал советский физико-химик академик *П. А. Ребиндер* (см. *Коллоидная химия*).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Там, где проходит граница раздела *фаз* на поверхности твердого тела или жидкости, молекулы вещества обретают особые, удивительные свойства. Как выяснил в конце XIX в. американский физик Дж. У. Гиббс, молекулы, расположенные в тончайшем поверхностном слое любого вещества, имеют избыток свободной энергии. Любая капля жидкости как бы заключена в оболочку из таких молекул с избытком свободной энергии, отсюда и явления поверхностного натяжения, смачивания или отталкивания жидкостей и т. д. В твердых телах существует такой же поверхностный слой, от его структуры и состава зависят, например, разница в объемном и поверхностном электрическом сопротивлении, *сорбционные процессы* и др.

Иногда свойства поверхностного слоя вредны. Так, существование поверхностного слоя усиливает *коррозию металлов*, способствует сорбции газов, отравляющих полупроводники. В то же время использование свойств поверхностного слоя позволяет отделять руды металлов от пустой породы; очищать воздух от вредных газов адсорбентами (веществами, которые поглощают газы своим поверхностным слоем); применять катализаторы для ускорения тех химических реакций, которые обычно идут слишком медленно. Особое значение поверхностные явления имеют для устойчивости коллоидных систем (см. *Коллоидная химия*), в частности, при эмульсионной *полимеризации* и в биологии, где большинство процессов протекают в поверхностных слоях (дыхание, питание и др.).

Поверхностные явления используются в производственной деятельности человека. Они в значительной мере определяют пути получения и долговечности важнейших строительных и конструкционных материалов, полимерных материалов, эффективность добычи и обогащения полезных ископаемых, качество и свойства продукции, выпускаемой химической, текстильной, пищевой, химико-фармацевтической и другими отраслями промышленности. Изучение поверхностных явлений в медицине и биологии позволяет сознательно влиять на биологические процессы.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Есть два типа *химических реакций*, приводящих к превращению *мономеров* в *полимеры*: *поликонденсация* и *полимеризация*. Они отличаются химическим строением мономеров, закономерностями протекания процесса и, как правило, свойствами получаемых продуктов.

Для поликонденсации необходимы мономеры, содержащие в каждой молекуле не менее двух реакционноспособных групп, например гликоли $HO-R-OH$, *аминокислоты* $H_2N-R-COOH$, диизоцианаты $OCN-R-NCO$ и т. д. Сам ход процесса поликонденсации многостадийный. Одна активная группа одной молекулы мономера реагирует с одной группой другой молекулы — образуется димер опять с двумя активными группами. Например, химический синтез полиэфирного волокна лавсана из терефталевой кислоты и этиленгликоля начинается с такой реакции:

$$HOCH_2CH_2OH + HOOC-C_6H_4-COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCH_2CH_2-OOC-C_6H_4-COOH + H_2O$$

Димер реагирует далее с мономером или с димером, давая тример или тетрамер, и т. д. Иногда при таких процессах выделяются низкомолекулярные продукты (вода, аммиак и т. д.), иногда — нет. Прежде выделение побочных низкомолекулярных веществ считали

СПИРАЛЬ НА ВОДЕ



Хотите увидеть, как под действием поверхностно-активных веществ меняется поверхностное натяжение воды? Сделайте из тонкой медной проволоки спираль в несколько витков, слегка смажьте ее маслом и очень аккуратно опустите на воду. Благодаря поверхностному натяжению (а также потому, что жир не смачивается водой) легкая спираль не утонет. Теперь пипеткой капните в середину витка одну каплю мыльного раствора. Спираль тут же завертится. Растекаясь, мыльный раствор доходит до конца спирали и создает небольшую реактивную тягу. У вас в распоряжении неплохой прибор для определения поверхностной активности различных жидкостей. Если заменить мыльный раствор другим веществом, спираль будет вращаться с иной скоростью. Раствор поваренной соли вообще не сдвинет ее с места, а вот раствор стирального порошка быстро утопит спираль: он смоет слой масла, который держит проволочку на воде.

Может случиться, что вы сами захотите приготовить поверхностно-активное вещество. Проще всего получить мыло, и существует немало способов для этого; вот один, очень простой. Горячий концентрированный раствор стиральной соды налейте в пробирку и добавляйте по каплям растительное масло, пока оно не перестанет растворяться. В полученный раствор насыпьте щепотку поваренной соли (этот процесс так и называют — высаливание). Твердое мыло всплывет на поверхность, и его легко отделить от раствора.

обязательным признаком реакции поликонденсации, но синтез *высокомолекулярных соединений* — полиуретанов показывает, что этот признак совсем не обязательный:

$$HOCH_2CH_2OH + OCN-R-NCO \longrightarrow$$

$$HOC_2H_4O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-R-NCO$$

Если реакцию вести достаточно долго, то теоретически все молекулы, находящиеся в реакционной среде, должны сконденсироваться в одну сверхгигантскую макромолекулу. В действительности так не происходит. Рост молекул прекращается значительно раньше. Причины различные: небольшой избыток одного мономера, наличие примесей, повышение вязкости среды и т. д. Немаловажную роль играет и то, что многие реакции поликонденсации обратимы (см. *Обратимые реакции*).

Проходя через стадии ди-, три-, тетрамеров и т. д., молекулярная масса продукта нарастает медленно, и высокомолекулярные соединения — полимеры — обычно образуются лишь к концу процесса, при общем превращении 95—99% мономеров. Но зато химики могут приостановить процесс на промежуточной стадии и сформовать изделие сначала из легкоплавких олигомеров, а затем довести реакцию поликонденсации до конца и получить прочный, теплостойкий и нерастворимый продукт (особенно если в синтезе участвуют мономеры с тремя и более функциональными группами). Эта особенность поликонденсации широко используется в промышленности, например при синтезе и формовании пенополиуретанов, фенолформальдегидных смол и других материалов, на основе которых получают *пластические массы*, и т. п.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация — один из двух основных (наряду с *поликонденсацией*) процессов образования *полимеров*. Характерные особенности этой реакции в том, что прежде всего вступают в нее только *мономеры*, содержащие в молекуле двойную связь $C=C$, $C=N$ или $C=O$, тройную связь либо циклическую группировку, способную раскрываться. Для того чтобы мономер вступил в реакцию полимеризации, к нему надо добавить (или создать в его среде) инициирующий активный центр: *свободный радикал*, активный *ион* или активный координационный комплекс. И наконец, еще одна специфическая особенность реакций полимеризации состоит в том, что присоединение молекул мономера к активному центру происходит медленнее, чем последующее наращивание полимерной цепи присоединением молекул мономера друг к другу. В результате после введения активных центров в массу мономера, прервав реакцию в любой момент, можно найти там большее или меньшее количество непрореагировавшего мономера и какое-то количество высокомолекулярного полимера. Выделить из такой смеси ди-, три-, тетрамеры и прочие промежуточные продукты полимеризации обычно невозможно — их нет. Такие процессы называются *цепными реакциями*.

Хотя впервые полимеризация была описана еще в XIX в. как побочный процесс смолообразования при выделении некоторых органических веществ (стирола, формальдегида и др.), теоретическое объяснение ее механизма стало возможно лишь в 30-х гг. нашего столетия, на основе созданной советским академиком *Н. Н. Семеновым* и английским ученым С. Хиншелвудом теории цепных процессов.

Есть и еще одно отличие полимеризации от поликонденсации: обычно полимеризационным путем получают полимеры из мономеров, содержащих лишь одну реакционноспособную группу: одну $C=C$ связь, одну $C=O$ группу и т. д. Типичные примеры — химические синтезы полиэтилена и полиформальдегида:

$$A + nH_2C=CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow A - [-CH_2 - CH_2 -]_n - \ldots ,$$
$$A + nH_2C=O - \rightarrow$$
$$\rightarrow A - [-CH_2 - O -]_n \ldots$$

где A — инициирующий активный центр, а n — число мономерных звеньев, образующих макромолекулу (обычно превышает несколько тысяч).

Для каждого мономера химикам приходится подбирать специальные инициирующие активные агенты: *перекисные соединения*, окислительно-восстановительные катализаторы и т. д.; определять условия проведения процесса: в массе мономера, в растворе, в эмульсии, в газовой фазе, в монокристаллах и т. д. При этом концентрации инициирующих веществ обычно ничтожно малы — сотые доли процента, а условия могут очень резко отличаться друг от друга — от глубокого вакуума до давления в тысячи атмосфер, от температуры жидкого гелия — 272,1° С (твердофазная полимеризация формальдегида) до +200—300° С (полимеризация этилена при высоком давлении) и т. д.

Сейчас синтетические полимеры, выпускаемые в мире, примерно на 75% состоят из продуктов полимеризации. Применяются они в строительстве и радиоэлектронике, машиностроении и производстве бытовых изделий.

Химические формулы синтетических полимеров обычно записывают, приводя в квадратных скобках химическую структуру повторяющегося звена, например: полистирол: $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$; поливинилхлорид: $[CH_2-CHCl]_n$; полиизопрен: $[-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-]_n$, и при этом не указывают, что же стоит на концах цепи. На одном конце, как ясно из сказанного выше, стоит остаток инициировавшего активного центра. А на другом? Оказывается, туда попала какая-то примесь, которая

оборвала процесс роста полимерной цепи. Химики выяснили, что чем чище исходный мономер, тем длиннее цепи, тем больше число мономерных звеньев, тем выше качество полимеров. Очевидно, в этом также состоит специфическая особенность реакции полимеризации: она очень чувствительна к чистоте мономера, требует высокой культуры производства.

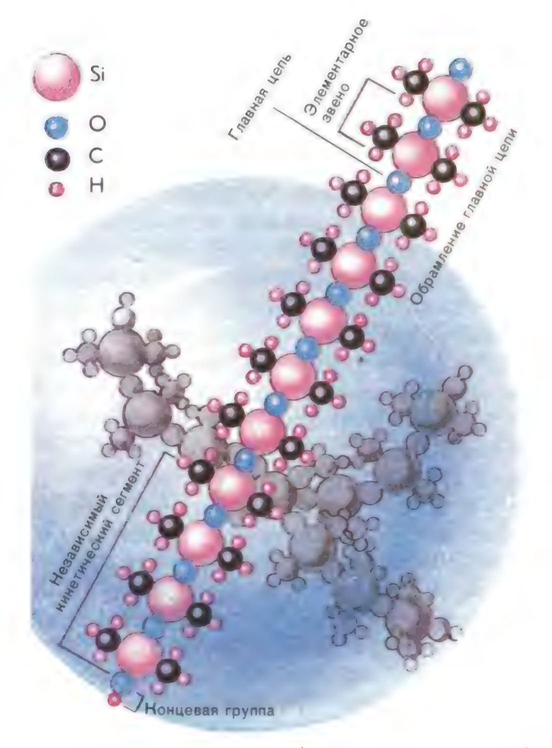
ПОЛИМЕРЫ

Полимеры — высокомолекулярные соединения (ВМС), вещества с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), в которых атомы, соединенные *химическими связями*, образуют линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трехмерные структуры. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: *белки, нуклеиновые кислоты*, целлюлоза, крахмал, каучук и другие органические вещества. Большое число ВМС получают синтетическим путем на основе простейших соединений и элементов (см. *Мономеры*) нефтяного, углехимического, лесохимического и минерального происхождения в результате реакций *полимеризации, поликонденсации* и химических превращений одних полимеров (природных и синтетических) в другие. Особую группу составляют неорганические полимеры (пластичная сера, *силикаты* и др.).

В зависимости от строения основной цепи ВМС делятся на линейные, разветвленные и трехмерные (пространственные) структуры. Линейные и разветвленные цепи можно превратить в трехмерные действием химических агентов, света и радиации, а также путем «сшивания» (вулканизации). В качестве примеров приведем вулканизацию каучука, отверждение фенолформальдегидных, эпоксидных и полиэфирных смол, образование прочных пленок и покрытий из высыхающих масел, природных смол, эпоксидов и др. Линейные ВМС могут иметь как кристаллическую, так и аморфную (стеклообразную) структуру. Разветвленные и трехмерные полимеры, как правило, являются аморфными. При нагревании они переходят в высокоэластическое состояние подобно каучуку, резине и другим эластомерам (см. *Каучуки и эластомеры*). При действии особо высоких температур, окислителей, кислот и щелочей органические и элементоорганические ВМС подвергаются постепенному разложению, образуя газообразные, жидкие и твердые (коксы) соединения.

Физико-механические свойства линейных и разветвленных полимеров во многом связаны с межмолекулярным взаимодействием за счет сил побочных валентностей. Так, например, молекулы целлюлозы взаимодействуют между собой по всей длине молекул, и это явление обеспечивает высокую прочность целлюлозных волокон. А разветвленные молекулы крахмала взаимодействуют лишь отдельными участками, поэтому не способны образовывать прочные волокна. Особенно прочные волокна дают многие синтетические полимеры (полиамиды, полиэфиры, полипропилен и др.), линейные молекулы которых расположены вдоль оси растяжения. Трехмерные структуры могут лишь временно деформироваться при растяжении, если они имеют сравнительно редкую сетку (подобно резине), а при наличии густой пространственной сетки они бывают упругими или хрупкими в зависимости от строения.

Строение макромолекулы полидиметилсилоксана. На рисунке показаны атомы главной цепи, ее обрамления, строение элементарного звена и концевых групп. Особое значение имеют величина и строение независимого кинетического сегмента, состоящего в данном случае из четырех элементарных звеньев. Серым цветом изображены положения, которые может принимать этот сегмент, и ограничена та сфера, в любой точке которой может оказаться концевое звено сегмента.



ВМС делятся на две большие группы: гомоцепные, если цепь состоит из одинаковых атомов (в том числе карбоцепные, состоящие только из углеродных атомов), и гетероцепные, когда цепь включает атомы разных элементов. Внутри этих групп полимеры подразделяются на классы в соответствии с принятыми в химической науке принципами.

Так, если в основную или боковые цепи входят *металлы, сера, фосфор, кремний* и др., полимеры относят к *элементоорганическим соединениям*.

Изучение ВМС началось лишь в XIX в., а принципы их строения были установлены в 20—30-х гг. XX в. В 1920 г. немецкий ученый Г. Штаудингер, основываясь на *теории химического строения* органических веществ, высказал гипотезу о «макромолекулярном» строении полимеров и связал с этим их физико-химические свойства (например, вязкость *растворов*). В дальнейшем разработка этой гипотезы привела к созданию теории строения макромолекул, на основе

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

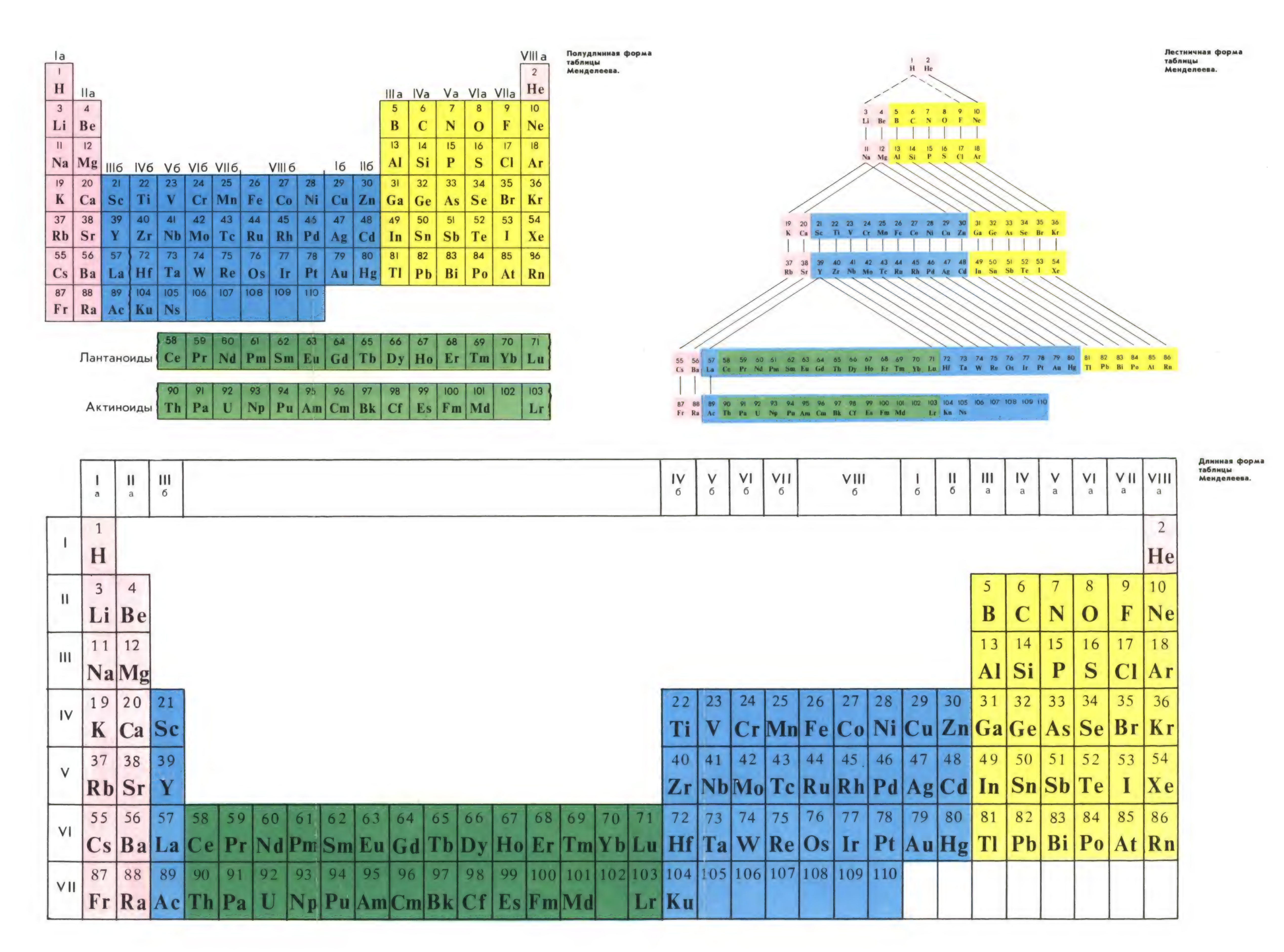
Группы → / Периоды ↓	а I б	а II б	а III б	а IV б	а V б	а VI б	а VII б	VIII а	VIII б		
1	(H)						**H** 1 1,0079 $1s^1$ Водород 1	**He** 2 4,0026 $1s^2$ Гелий 2			
2	**Li** 3 6,941 $2s^1$ Литий 1 2	**Be** 4 9,012 $2s^2$ Бериллий 2 2	**B** 5 10,81 $2s^2 2p^1$ Бор 3 2	**C** 6 12,011 $2s^2 2p^2$ Углерод 4 2	**N** 7 14,0067 $2s^2 2p^3$ Азот 5 2	**O** 8 15,999 $2s^2 2p^4$ Кислород 6 2	**F** 9 18,998 $2s^2 2p^5$ Фтор 7 2	**Ne** 10 20,179 $2s^2 2p^6$ Неон 8 2			
3	**Na** 11 22,990 $3s^1$ Натрий 1 8 2	**Mg** 12 24,305 $3s^2$ Магний 2 8 2	**Al** 13 26,981 $3s^2 3p^1$ Алюминий 3 8 2	**Si** 14 28,086 $3s^2 3p^2$ Кремний 4 8 2	**P** 15 30,973 $3s^2 3p^3$ Фосфор 5 8 2	**S** 16 32,06 $3s^2 3p^4$ Сера 6 8 2	**Cl** 17 35,453 $3s^2 3p^5$ Хлор 7 8 2	**Ar** 18 39,948 $3s^2 3p^6$ Аргон 8 8 2			
4	**K** 19 39,098 $4s^1$ Калий 1 8 8 2	**Ca** 20 40,08 $4s^2$ Кальций 2 8 8 2	**Sc** 21 44,956 $3d^1 4s^2$ Скандий 2 9 8 2	**Ti** 22 47,90 $3d^2 4s^2$ Титан 2 10 8 2	**V** 23 50,941 $3d^3 4s^2$ Ванадий 2 11 8 2	**Cr** 24 51,996 $3d^5 4s^1$ Хром 1 13 8 2	**Mn** 25 54,938 $3d^5 4s^2$ Марганец 2 13 8 2		**Fe** 26 55,847 $3d^6 4s^2$ Железо 2 14 8 2	**Co** 27 58,933 $3d^7 4s^2$ Кобальт 2 15 8 2	**Ni** 28 58,70 $3d^8 4s^2$ Никель 2 16 8 2
	Cu 29 63,546 $3d^{10} 4s^1$ Медь 1 18 8 2	**Zn** 30 65,38 $3d^{10} 4s^2$ Цинк 2 18 8 2	**Ga** 31 69,72 $4s^2 4p^1$ Галлий 3 18 8 2	**Ge** 32 72,59 $4s^2 4p^2$ Германий 4 18 8 2	**As** 33 74,921 $4s^2 4p^3$ Мышьяк 5 18 8 2	**Se** 34 78,96 $4s^2 4p^4$ Селен 6 18 8 2	**Br** 35 79,904 $4s^2 4p^5$ Бром 7 18 8 2	**Kr** 36 83,80 $4s^2 4p^6$ Криптон 8 18 8 2			
5	**Rb** 37 85,468 $5s^1$ Рубидий 1 8 18 8 2	**Sr** 38 87,62 $5s^2$ Стронций 2 8 18 8 2	**Y** 39 88,906 $4d^1 5s^2$ Иттрий 2 9 18 8 2	**Zr** 40 91,22 $4d^2 5s^2$ Цирконий 2 10 18 8 2	**Nb** 41 92,906 $4d^4 5s^1$ Ниобий 1 12 18 8 2	**Mo** 42 95,94 $4d^5 5s^1$ Молибден 1 13 18 8 2	**Tc** 43 98,906 $4d^5 5s^2$ Технеций 2 13 18 8 2		**Ru** 44 101,07 $4d^7 5s^1$ Рутений 1 15 18 8 2	**Rh** 45 102,905 $4d^8 5s^1$ Родий 1 16 18 8 2	**Pd** 46 106,4 $4d^{10}$ Палладий 18 18 8 2
	Ag 47 107,868 $4d^{10} 5s^1$ Серебро 1 18 18 8 2	**Cd** 48 112,40 $4d^{10} 5s^2$ Кадмий 2 18 18 8 2	**In** 49 114,82 $5s^2 5p^1$ Индий 3 18 18 8 2	**Sn** 50 118,69 $5s^2 5p^2$ Олово 4 18 18 8 2	**Sb** 51 121,75 $5s^2 5p^3$ Сурьма 5 18 18 8 2	**Te** 52 127,60 $5s^2 5p^4$ Теллур 6 18 18 8 2	**I** 53 126,904 $5s^2 5p^5$ Иод 7 18 18 8 2	**Xe** 54 131,30 $5s^2 5p^6$ Ксенон 8 18 18 8 2			
6	**Cs** 55 132,905 $6s^1$ Цезий 1 8 18 18 8 2	**Ba** 56 137,34 $6s^2$ Барий 2 8 18 18 8 2	**La** 57 138905 $5d^1 6s^2$ Лантан 2 9 18 18 8 2	**Hf** 72 178,49 $5d^2 6s^2$ Гафний 2 10 32 18 8 2	**Ta** 73 180,948 $5d^3 6s^2$ Тантал 2 11 32 18 8 2	**W** 74 183,85 $5d^4 6s^2$ Вольфрам 2 12 32 18 8 2	**Re** 75 186,207 $5d^5 6s^2$ Рений 2 13 32 18 8 2		**Os** 76 190,2 $5d^6 6s^2$ Осмий 2 14 32 18 8 2	**Ir** 77 192,22 $5d^7 6s^2$ Иридий 2 15 32 18 8 2	**Pt** 78 195,09 $5d^9 6s^1$ Платина 1 17 32 18 8 2
	Au 79 196,967 $5d^{10} 6s^1$ Золото 1 18 32 18 8 2	**Hg** 80 200,59 $5d^{10} 6s^2$ Ртуть 2 18 32 18 8 2	**Tl** 81 204,37 $6s^2 6p^1$ Таллий 3 18 32 18 8 2	**Pb** 82 207,2 $6s^2 6p^2$ Свинец 4 18 32 18 8 2	**Bi** 83 208,980 $6s^2 6p^3$ Висмут 5 18 32 18 8 2	**Po** 84 [209] $6s^2 6p^4$ Полоний 6 18 32 18 8 2	**At** 85 [210] $6s^2 6p^5$ Астат 7 18 32 18 8 2	**Rn** 86 [222] $6s^2 6p^6$ Радон 8 18 32 18 8 2			
7	**Fr** 87 [223] $7s^1$ Франций 1 8 18 32 18 8 2	**Ra** 88 226,025 $7s^2$ Радий 2 8 18 32 18 8 2	**Ac** 89 [227] $6d^1 7s^2$ Актиний 2 9 18 32 18 8 2	**Ku** 104 [261] $6d^2 7s^2$ Курчатовий 2 10 32 32 18 8 2	**Ns** 105 [262] $6d^3 7s^2$ 2 11 32 32 18 8 2	106 [263] $6d^4 7s^2$ 2 12 32 32 18 8 2	107 [262] $6d^5 7s^2$ 2 13 32 32 18 8 2		108 [265] $6d^6 7s^2$ 2 14 32 32 18 8 2	109 [266] $6d^7 7s^2$ 2 15 32 32 18 8 2	110 [272] $6d^9 7s^1$ 1 17 32 32 18 8 2

Лантаноиды

Ce 58	**Pr** 59	**Nd** 60	**Pm** 61	**Sm** 62	**Eu** 63	**Gd** 64	**Tb** 65	**Dy** 66	**Ho** 67	**Er** 68	**Tm** 69	**Yb** 70	**Lu** 71
140,12 $4f^1 5d^1 6s^2$ Церий 2 8 19 18 8 2	140908 $4f^3 6s^2$ Празеодим 2 8 21 18 8 2	144,24 $4f^4 6s^2$ Неодим 2 8 22 18 8 2	[145] $4f^5 6s^2$ Прометий 2 8 23 18 8 2	150,4 $4f^6 6s^2$ Самарий 2 8 24 18 8 2	151,96 $4f^7 6s^2$ Европий 2 8 25 18 8 2	157,25 $4f^7 5d^1 6s^2$ Гадолиний 2 9 25 18 8 2	158,925 $4f^9 6s^2$ Тербий 2 8 27 18 8 2	162,50 $4f^{10} 6s^2$ Диспрозий 2 8 28 18 8 2	164930 $4f^{11} 6s^2$ Гольмий 2 8 29 18 8 2	167,26 $4f^{12} 6s^2$ Эрбий 2 8 30 18 8 2	168,934 $4f^{13} 6s^2$ Тулий 2 8 31 18 8 2	173,04 $4f^{14} 6s^2$ Иттербий 2 8 32 18 8 2	174,97 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ Лютеций 2 9 32 18 8 2

Актиноиды

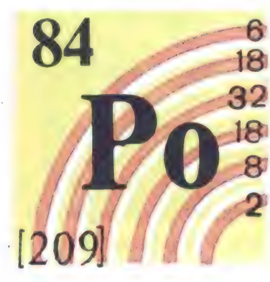
Th 90	**Pa** 91	**U** 92	**Np** 93	**Pu** 94	**Am** 95	**Cm** 96	**Bk** 97	**Cf** 98	**Es** 99	**Fm** 100	**Md** 101	**(No)** 102	**(Lr)** 103
232,038 $6d^2 7s^2$ Торий 2 10 18 32 18 8 2	[231] $5f^2 6d^1 7s^2$ Протактиний 2 9 20 32 18 8 2	238029 $5f^3 6d^1 7s^2$ Уран 2 9 21 32 18 8 2	[237] $5f^4 6d^1 7s^2$ Нептуний 2 9 22 32 18 8 2	[244] $5f^6 7s^2$ Плутоний 2 8 24 32 18 8 2	[243] $5f^7 7s^2$ Америций 2 8 25 32 18 8 2	[247] $5f^7 6d^1 7s^2$ Кюрий 2 9 25 32 18 8 2	[247] $5f^8 6d^1 7s^2$ Берклий 2 9 26 32 18 8 2	[251] $5f^{10} 7s^2$ Калифорний 2 8 28 32 18 8 2	[254] $5f^{11} 7s^2$ Эйнштейний 2 8 29 32 18 8 2	[257] $5f^{12} 7s^2$ Фермий 2 8 30 32 18 8 2	[258] $5f^{13} 7s^2$ Менделевий 2 8 31 32 18 8 2	[259] $5f^{14} 7s^2$ (Нобелий) 2 8 32 32 18 8 2	[262] $5f^{14} 6d^1 7s^2$ (Лоуренсий) 2 9 32 32 18 8 2


Полудлинная форма таблицы Менделеева.
Лантаноиды
Актиноиды
Лестничная форма таблицы Менделеева.
Длинная форма таблицы Менделеева.

которой стал производиться синтез все новых и новых классов полимеров с заданными свойствами. Развитию теории строения полимеров способствовали труды *С. В. Лебедева, П. П. Шорыгина,* С. С. Медведева, В. А. Каргина, В. В. Коршака, У. Карозерса, П. Флори, Г. Марка и многих других ученых разных стран.

Полимерные материалы делят на три основные группы: *пластические массы*, каучуки, *волокна химические*. Они широко применяются во многих областях человеческой деятельности, удовлетворяя потребности различных отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины, культуры и быта.

ПОЛОНИЙ



Полоний (лат. Polonium) — радиоактивный химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 84, массовое число самого долгоживущего природного изотопа 210, а его период полураспада составляет 138,3 суток.

Полоний стал первым радиоактивным элементом, выделенным из урановых руд. О его открытии П. Кюри и М. Склодовская-Кюри сообщили 18 июля 1898 г. на заседании Парижской Академии наук. Элемент назвали в честь Польши — родины *М. Склодовской-Кюри*.

В природе полоний встречается в чрезвычайно малых количествах — $2 \cdot 10^{-15}\%$, его примерно в 5000 раз меньше, чем *радия*. Весь земной полоний — радиогенный, порожденный радиоактивным распадом долгоживущих *изотопов урана* и *тория*.

Все изотопы полония короткоживущи. Период полураспада самого устойчивого из них — искусственного ^{209}Po — 103 года. Изучать свойства полония пришлось на ничтожных количествах. Металлический полоний впервые удалось приготовить только в 1946 г. В наши дни полоний получают путем ядерного синтеза из изотопов *висмута*.

В свободном виде полоний — мягкий серебристо-белый металл; плотность его 9,3 г/см^3, $t_{пл}$ 254° С, $t_{кип}$ 1162° С. В химических соединениях полоний проявляет степени окисления -2, $+2$, $+4$ и $+6$. Полоний высокотоксичен. Его обнаружили в золе табака, что еще лишний раз говорит о большом вреде курения.

Полоний-210 применяют в изотопных источниках тока.

Хотя работа с полонием сложна, химики хорошо изучили его свойства. Полоний, соответственно его месту в таблице Менделеева, похож на *теллур* и *селен*, в меньшей степени — на *серу*. В то же время он проявляет некоторое сходство с *висмутом* и *свинцом*. Многие свойства полония правильно предсказал в 1870 г. *Д. И. Менделеев*, называвший его «двителлуром».

ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Присоединение — реакция, в результате которой из двух или более молекул исходных веществ образуется одна более сложная молекула нового соединения. В *органической химии* такие реакции характерны для молекул с двойными и тройными связями. Примеры — присоединение брома к этилену:

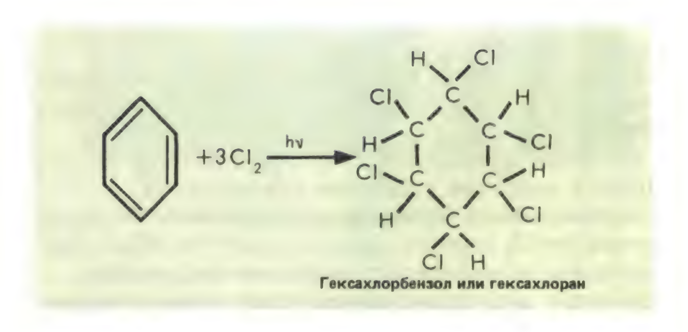
$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow H_2CBr{-}CBrH_2$$

или же известная реакция гидратации ацетилена (реакция Кучерова):

$$HC{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow H_2C{=}CHOH \longrightarrow H_3CC{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

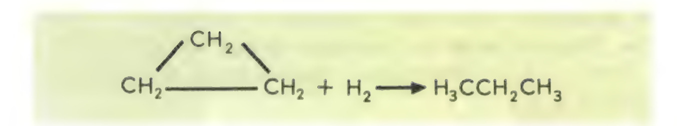
(образующийся в этой реакции спирт быстро превращается в ацетальдегид, см. *Альдегиды*). В реакцию присоединения вступают и другие группы, содержащие двойные или тройные связи, в частности карбонильная $\rangle C{=}O$, нитрильная $-C{\equiv}N$ и т. д. Причина легкости присоединения молекул реагента к ненасыщенным (непредельным) соединениям заключается в меньшей прочности второй и третьей связей.

В *бензоле* и других *ароматических соединениях* система связей настолько прочна, что они легче вступают в реакции *замещения*. В реакциях же присоединения они участвуют лишь под воздействием больших энергий. Например, бензол присоединяет хлор только при облучении ультрафиолетовым светом:



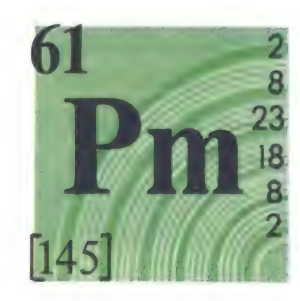
Гексахлорбензол или гексахлоран

В реакцию присоединения также легко вступают циклические органические молекулы с малым циклом. Например, легко присоединяет водород циклопропан, превращаясь в линейный углеводород:



В таких соединениях связи, образующие цикл, намного слабее одинарных связей линейных молекул.

ПРОМЕТИЙ



Прометий (лат. Prometium) — искусственно синтезированный радиоактивный химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 61; относится к *лантаноидам.*

Этот элемент назван по имени мифологического титана Прометея. По времени своего открытия (1945) прометий оказался последним из лантаноидов. Его выделили американские ученые Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл из продуктов деления *урана* нейтронами в ядерном реакторе. Попытки синтезировать элемент № 61 предпринимались еще в конце 30-х гг.

Облучение неодима дейтронами приводило к образованию радиоактивных продуктов, которые лишь предположительно могли быть *изотопами* прометия, но их химическую природу тогда определить не удалось.

Прометий не имеет стабильных изотопов, и многочисленные попытки найти его в природе оказались бесплодными. Только в конце 60-х гг. следы прометия удалось обнаружить в земной коре: он образуется в результате спонтанного деления урана. Сейчас синтезировано 14 изотопов прометия. Самый долгоживущий из этих изотопов — ^{145}Pm с периодом полураспада 18 лет.

Прометий получен в металлическом виде. Он имеет плотность, равную 7,26 г/см^3, $t_{пл}$ 1080° C, $t_{кип}$ около 3000° C.

По своим химическим свойствам прометий весьма сходен с неодимом и другими лантаноидами.

В соединениях прометий трехвалентен. Образует хлорид $PmCl_3$ желтого цвета, нитрат $Pm(NO_3)_3$ розового цвета и ряд других химических соединений.

В наши дни прометий получают в значительных количествах, достигающих килограммов. Изотоп ^{147}Pm используется как источник энергии в изотопных источниках электрического тока — атомных батарейках и для изготовления светящихся составов длительного действия.

ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Простое вещество — форма существования *химического элемента* в свободном виде. Подавляющее большинство элементов, содержащихся в природных объектах, выделены в виде простых веществ. Даже многие элементы, синтезированные с помощью *ядерных реакций (технеций, прометий, нептуний, плутоний,* америций, кюрий, берклий, калифорний), были получены в металлическом виде.

Ученые долгое время не могли провести четкого различия между элементами и простыми веществами. Это различие впервые с полной определенностью установил *Д. И. Менделеев,* указавший, что «простые тела суть вещества, содержащие только один какой-нибудь элемент...», и *периодическая система* относится именно к элементам, а не к простым веществам.

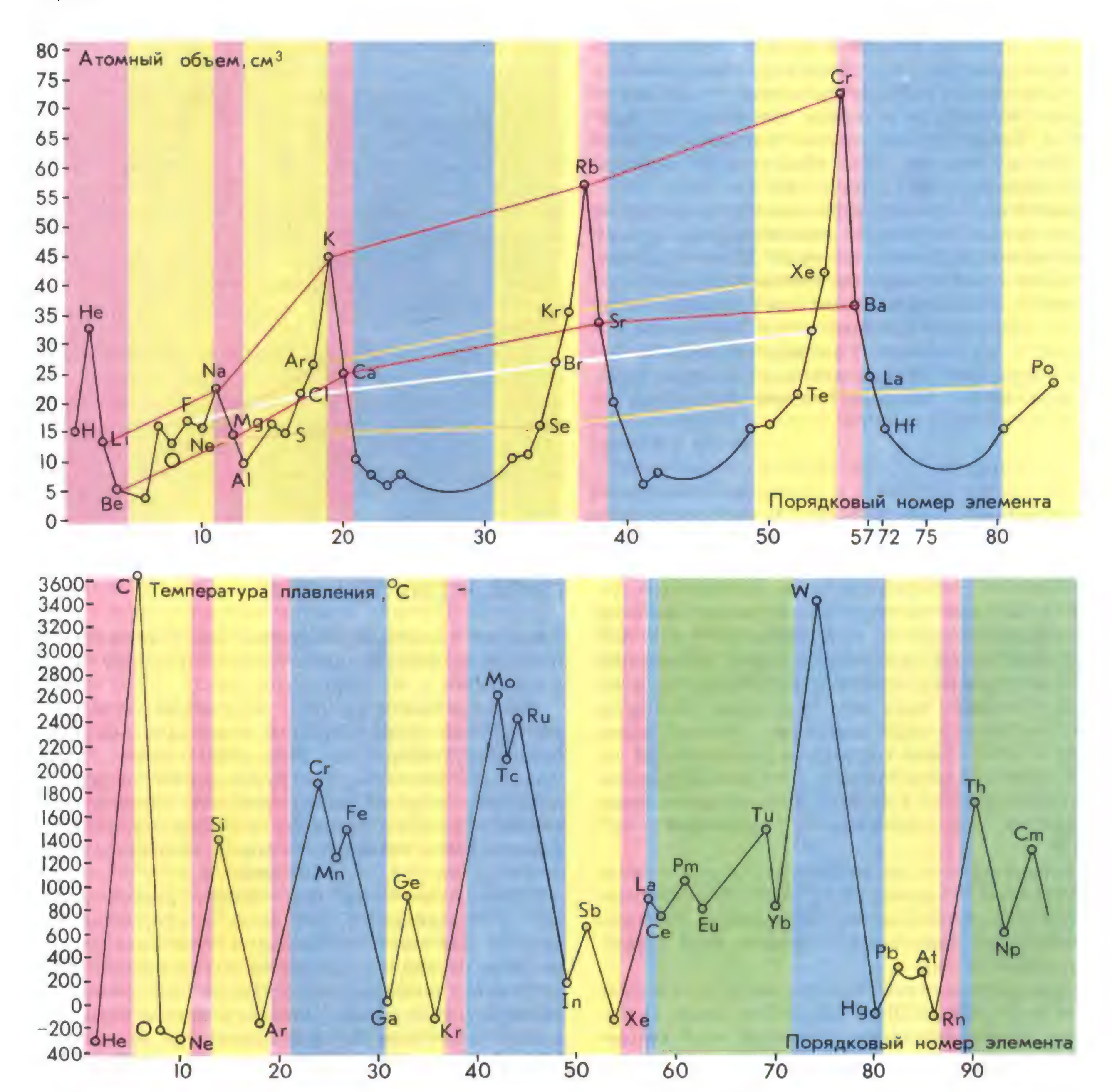
Число простых веществ значительно превышает число известных химических элементов (простых веществ известно ныне более 400). Многие элементы образуют несколько простых веществ, называемых аллотропическими модификациями (см. *Аллотропия*). Например, *углерод* в свободном виде существует в трех модификациях — алмаза, графита, карбина.

При обычных условиях большинство простых веществ — твердые тела. *Водород,* гелий, *азот, кислород* (и его аллотропическая модификация — озон), *фтор,* неон, *хлор,* аргон, криптон, ксенон и радон — газы. И только два элемента — *бром* и *ртуть* — при обычных условиях существуют в виде жидких простых веществ.

Подразделение простых веществ на *металлы* и *неметаллы* (или металлоиды) основано на специфике их физических и химических свойств. Металлов значительно больше. С точки зрения электронных конфигураций *атомов* к металлическим элементам относятся все те, в атомах которых заполняются электронами *s*-, *d*- или *f*-подоболочки. (Исключение составляют лишь водород и гелий). К металлам относятся также некоторые *p*-элементы *(алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, висмут, полоний)*; все прочие *p*-элементы — неметаллы или же проявляют металлические свойства в слабой степени *(сурьма, иод, астат).*

С химической точки зрения четкую границу между металлами и неметаллами провести нельзя, поскольку есть несколько металлов, соединения которых обладают резко выраженными амфотерными свойствами, т. е. свойствами и металлов, и неметаллов (см. *Амфотерность*). Физики считают металлами вещества, отличающиеся хорошей тепло- и электропроводностью, характерным металлическим блеском (хотя такие свойства присущи и некоторым неметаллам). При очень высоком давлении все неметаллы, по-видимому, могут быть переведены в металлическое состояние.

Таблицы атомных объемов (*вверху*) и температур плавления простых веществ.



То, что называют физическими свойствами элементов,— в значительной степени свойства соответствующих простых веществ, и эти свойства очень разнообразны, в особенности для металлов. Если говорить о плотности, то самым легким металлом является *литий* (0,53 г/см³), а самым тяжелым — осмий (22,6 г/см³). Наиболее легкоплавка *ртуть* (—38,9° С), труднее всего расплавить *вольфрам* (3410° С).

Наинизшая температура кипения характерна для ртути (357,25° С), а наивысшая — для вольфрама (5700° С).

Свойства простых веществ находятся в зависимости от порядковых номеров элементов в периодической системе. Однако эта зависимость достаточно сложна и далеко не всегда линейна. Для примера рассмотрим зависимость температур плавления простых веществ от атомного номера (заряда ядра Z). Элемент, которым начинается каждый период систе-

мы элементов, является простым веществом с низкой температурой плавления *(щелочные металлы)*. По мере роста Z температура плавления растет, проходит через один или несколько максимумов и достигает минимума в конце периодов *(инертные газы)*. В малых периодах (второй и третий) высшие точки плавления приходятся на *углерод* и *кремний* (элементы IV*a*-подгруппы), в больших (четвертый — шестой) — на *хром, молибден* и *вольфрам* (элементы VI*b*-подгруппы). Таким образом, кривая температур плавления простых веществ также обнаруживает периодический характер (см. ил. на с. 195).

Хорошей иллюстрацией периодической зависимости свойств простых веществ от атомного номера служит кривая атомных объемов (атомный объем — частное от деления атомной массы на плотность), показанная на рисунке. Максимальные значения атомных объемов — у щелочных металлов, тогда как минимумы приходятся на элементы, располагающиеся в середине периодов. Кривая атомных объемов впервые предложена немецким ученым Л. Мейером в 1870 г.

ПРОТОН

Протон (от греческого «протос» — «первый») представляет собой стабильную положительно заряженную частицу, которая является ядром атома *водорода* (H^+). Масса протона $m_p = 1{,}6726425 \cdot 10^{-24}$ г, в 1836 раз больше массы *электрона*, а заряд по величине равен электронному. Вместе с нейтронами протоны образуют атомные ядра всех *химических элементов*. Число протонов в ядре определяет атомный номер элемента и тем самым его место в периодической системе. Теоретики предполагают, что в принципе протон может быть способен к распаду, хотя его время жизни оценивается астрономической величиной — 10^{32} лет (!).

Это время огромно, оно во много раз больше времени существования Вселенной ($2 \cdot 10^{10}$ лет). Относительная стабильность протона сделала возможными образование химических элементов и в конечном итоге появление разумной жизни.

Первые представления о протоне появились в начале 1910-х гг. В 1919—1920 гг. английский физик Э. Резерфорд экспериментально исследовал ядра водорода, выбитые α-частицами из ядер различных элементов; им же в начале 1920-х гг. был введен термин «протон».

Протон участвует в каждом из фундаментальных взаимодействий природы (см. *Атом*). Так, сильные взаимодействия связывают протоны и нейтроны в ядрах, электромагнитные взаимодействия — протоны и электроны в атомах. В качестве примера слабых взаимодействий можно привести β-распад нейтрона (см. *Нейтрон*).

Малые размеры протона ($r_p \approx 1{,}5 \cdot 10^{-15}$ м) по сравнению с размерами атомов ($r_{ат} \approx 10^{-10}$ м) и малый заряд приводят к тому, что протон обладает уникальной способностью деформировать электронные оболочки атомов и молекул, оттягивая на себя электронную плотность и соединяясь с ними. Особенно велика роль протона в водных растворах, где он существует в виде гидратированного катиона H_3O^+, или $H(H_2O)_n^+$. Многие из распространенных в химии определений кислот и оснований основаны на поведении протона в растворе (см. *Кислоты, Основания*). Важнейшая характеристика растворов — их кислотность, определяемая величиной pH, которая характеризует концентрацию гидратированных протонов в растворе (см. *Водородный показатель*).

Кроме того, в химических реакциях протон часто может выступать в роли катализатора (кислотный катализ). Примером служит, в частности, реакция *этерификации*.

И наконец, при исследовании строения химических соединений в настоящее время широко используется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), одной из наиболее распространенных разновидностей которого является ЯМР на ядрах атома водорода — так называемый протонный магнитный резонанс.

ПРОФЕССИЯ ХИМИКА

Ежегодно в последнее воскресенье мая в нашей стране отмечается День химика. Чей это праздник? Кого поздравляют и чествуют в этот день?

Давно прошли те времена, когда человек использовал для своих нужд природные вещества без их предварительной переработки. Теперь только лишь небольшая часть природных минеральных, растительных и животных веществ непосредственно используется людьми. Основная же масса продуктов, материалов, необходимых в повседневной жизни, изготавливается искусственно, т. е. перерабатывается.

Строительные материалы — цемент, кирпич, *стекло* — изготавливаются на заводах из природных *силикатов*. Для получения больших и устойчивых урожаев зерна, овощей и фруктов необходимы минеральные *удобрения*, химические средства защиты растений. Транспорт, оборудование заводов и фабрик немыслимы без существования промышленности, производящей черные и цветные *металлы* и их *сплавы*. Топливо и горючее для автомобилей и самолетов производится из нефти. Важное значение в народном хозяйстве и в быту имеет производство продуктов органического синтеза: *углеводородов, спиртов, альдегидов, кислот* и т. д., производство полимерных материалов, *пластических масс* и синтетических смол, *химических волокон*, каучука и изделий из него и т. п. Таким образом, существует много производств, в основе которых лежат химические превращения,— химических производств.

В этом ПТУ обучают будущих химиков.



В свою очередь, химические производства объединены в отрасли промышленности: химическую, нефтехимическую, анилинокрасочную, лакокрасочную, фармацевтическую, промышленность строительных материалов и др.

Несмотря на высокую степень механизации и автоматизации, на химических производствах работают многие тысячи людей: лаборанты и аппаратчики, инженеры и техники, экономисты и технологи.

Исследователи, избравшие химию своей профессией, изучают вещества и их превращения. Чтобы получить новое вещество, обнаружить новое свойство, открыть новую химическую реакцию, нужны знание и умение. Необходимо ориентироваться в важнейших понятиях и законах *химии*. Понять и объяснить механизмы химических процессов и явлений ныне нельзя без привлечения физических и математических представлений.

Но еще мало овладеть теорией, чтобы стать настоящим профессионалом-химиком. Столь же важно уметь грамотно и толково поставить химический эксперимент. Собрать сложный прибор — дело отнюдь не легкое.

Как видите, многое нужно знать и уметь современному химику. И нужно постоянно учиться, чтобы оставаться на уровне современного, стремительно растущего знания.

Химия помогла постичь многие тайны материи, но сколько еще не изведанного остается на долю грядущих поколений химиков.

...Химики детально изучили свойства большинства *химических элементов*, известных в настоящее время, и многие свойства нашли практическое использование. Ученые рассчитывают, что в будущем удастся синтезировать элементы с очень большими порядковыми номерами, и с помощью электронных вычислительных машин оценивают строение атомов и важнейшие свойства таких «сверхэлементов».

Химики сумели «связать» *азот* воздуха и тем самым оказали гигантскую услугу человеческой практике: на основе аммиака и *оксидов* азота изготовляется огромное количество необходимых веществ и продуктов.

Долгое время полагали, что при очень низких температурах химические взаимодействия невозможны. Но химики теоретически предсказали и экспериментально доказали обратное: даже при температурах, близких к абсолютному нулю, могут протекать химические реакции. Это открытие, в частности, позволяет по-новому подойти к вопросу о возникновении живого вещества в космическом пространстве.

Вот всего лишь несколько примеров, свидетельствующих о том, как увлекательна работа химиков-исследователей и какую большую практическую ценность она имеет.

Химия играет важную роль в ускорении научно-технического прогресса, в успешном выполнении народнохозяйственных планов. С возрастанием ее роли все более увеличиваются важность и значение химических профессий.

В то же время необходимо помнить, что химические производства предъявляют повышенные требования к здоровью людей, и человек, выбирающий профессию химика, должен учитывать это обстоятельство и хорошо знать особенности своего организма.

Р

РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКОЕ

Можно ли держать в одной колбе вместе *основание* и *кислоту*? Ответ на этот вопрос не так прост, как может показаться сразу: нельзя, потому что в результате начавшейся реакции сразу же образуются *соль* и *вода*. Но бывают случаи, когда свободное основание и свободная кислота могут мирно сосуществовать в одной колбе. Возьмем соль, например хлорид алюминия, и попытаемся растворить ее в воде. Конечно, произойдет *гидролиз* по уравнению:

$$2AlCl_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 6HCl \qquad (1)$$

Но эта *реакция обратимая*:

$$6HCl + 2Al(OH)_3 = 2AlCl_3 + 6H_2O \qquad (2)$$

Сколько бы мы ни выдерживали смесь, как бы ее ни перемешивали — она остается мутноватой, будет содержать студенистый осадок амфотерного гидроксида алюминия, в данной системе выступающего как основание (см. *Амфотерность*). А значит, там же всегда будет находиться и какое-то количество соляной кислоты. Основание и кислота в одной колбе. Почему они могут сосуществовать? Потому что в той же колбе есть еще избыток воды и хлорид алюминия, способные реагировать друг с другом. Одновременно идут с одинаковой скоростью реакции (*1*) и (*2*). При этом в единицу времени образуется столько же новых веществ, сколько расходуется начальных соединений. Такое состояние системы называется химическим равновесием.

Смешаем в газовой фазе или в разбавленном растворе два вещества — A и B, которые могут реагировать друг с другом с образованием продуктов реакции C и D. Допустим, что это обратимая реакция; большинство химических реакций обратимые, т. е. при взаимодействии веществ C и D вновь образуются A и B:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$



КЛОД ЛУИ БЕРТОЛЛЕ́ (1748—1822)

Французский химик, академик Парижской Академии наук, создатель теории химического сродства веществ, первым начал систематические исследования химических равновесий (см. *Равновесие химическое*).

Наиболее важные исследования Бертолле выросли из решения чисто практических задач. Так была создана первая теория химических равновесных процессов. Во время своего пребывания в Египте с войсками под командованием Наполеона Бертолле заинтересовался составом воды соляных озер и условиями образования соды в этих естественных «фабриках солей». Изучение образования этих растворов привело его к выводу, что условия химического превращения (особенно масса и «сродство») реагентов, а также температура сильно влияют на протекание реакций. При этом в зависимости от различных условий процесса из одних и тех же исходных веществ могут образовываться соединения различного состава. Против этого вывода резко выступил его соотечественник Ж. Л. Пруст. На основании опытов с различными веществами Пруст пришел к выводу, что состав одного и того же соединения постоянен, каким бы путем оно ни было получено. Дискуссия между двумя учеными, длившаяся с 1801 по 1808 г., окончилась открытием одного из основополагающих става соединений. Спустя сто лет *Н. С. Курнаков* открыл соединения переменного состава, назвав их бертоллидами, и показал, что идеи Бертолле позволяют понять более глубокие закономерности образования веществ (см. *Стехиометрия*).

Важные открытия Бертолле сделал после того, как стал первым среди химиков последователем антифлогистонной теории *А. Л. Лавуазье* (с 1785 г): правильно установил состав аммиака, синильной кислоты, сероводорода. Изучение свойств двух последних соединений привело его к выводу о возможности существования бескислородных *кислот*.

В середине 1780-х гг. Бертолле разработал способ беления полотна, воска, бумажной массы хлором, получивший широкое распространение в Европе. В это же время он получил соли хлорноватистой и хлорной кислот. Среди этих солей наиболее известна $KClO_3$ — хлорат калия. Позднее это вещество стали называть бертолетовой солью

Бертолле много сделал для развития науки и высшего образования во Франции: основал лучшие доныне высшие учебные заведения — нормальную и политехническую школы в Париже; создал крупнейший научный журнал «Анналы химии»

В самом начале реакции, когда веществ A и B много, а C и D еще мало, скорость прямой реакции V_1 велика:

$$V_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B],$$

где K_1 — константа скорости прямой реакции, а [A] и [B] — концентрации исходных реагентов.

Через некоторое время часть молекул A и B прореагирует и концентрация их упадет; скорость прямой реакции уменьшится. В то же время возрастут концентрации продуктов реакции (C и D) и скорость взаимодействия между ними V_2. Она определяется по аналогичной формуле:

$$V_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D].$$

В какой-то момент скорости прямой и обратной реакций сравняются, установится динамическое равновесие, постоянное для данной системы при данных условиях. Вывести систему из равновесия можно, только меняя условия, по принципу *Ле Шателье*. Какими бы ни были исходные концентрации, равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции строго связаны между собой *законом действия масс*, и их можно рассчитать, определив значение константы равновесия K_p.

При $V_1 = V_2$ $K_p = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$.

Определив константу равновесия в лабораторных опытах, нетрудно рассчитать состав равновесной смеси. Но и это еще не всё. Воздействуя на равновесную смесь тем или иным способом, например добавляя в нее один из исходных реагентов в избытке (на практике для этого чаще всего берут самый дешевый из них), можно смещать равновесие и получать больше самых нужных, или, как говорят химики, целевых, продуктов. Например, в реакции *гидролиза* хлорида алюминия:

$$2AlCl_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 6HCl$$

взвесь $Al(OH)_3$ можно удалить, предусмотрев в установке устройство для *фильтрования* жидкости. Удалив гидроксид алюминия из системы, мы тем самым ускорим гидролиз $AlCl_3$. На практике иногда удается смещать равновесие реакций, связывая один из продуктов реакции в комплексное соединение. Так поступают, в частности, при умягчении воды с помощью комплексообразующих соединений.

Понятие о химическом равновесии объясняет и эмпирическое правило, гласящее, что реакция идет до конца, если один из ее продуктов выпадает в осадок или улетучивается в виде газа. Теперь мы знаем, что с осадком и газом часть вещества оказалась выведенной из реакции. Это повлияло на соотношение (концентрации) реагентов и сместило химическое равновесие. Все произошло в соответствии с положениями закона действия масс.

В отдельных случаях, когда проведение экспериментальных исследований затруднительно, константы



АНРИ ЛУИ ЛЕ ШАТЕЛЬЁ (1850—1936)

Французский физико-химик и металловед, член Парижской Академии наук.

В 1884 г. Ле Шателье впервые сформулировал общий закон смещения термодинамического равновесия в химических реакциях под влиянием внешних факторов — температуры, давления и др. «Если в системе, находящейся в равновесии, изменить один из факторов равновесия, например увеличить давление,— писал Ле Шателье,— то произойдет реакция, сопровождающаяся уменьшением объема, и наоборот. Если же такие реакции происходят без изменения объема, изменение внешнего давления не будет влиять на равновесие». Ле Шателье считал, что подавляющее большинство реакций обратимо. До конца идут лишь реакции, при которых происходит выделение из реакционной системы одного из продуктов в виде осадка, газа и т. д. Сейчас закон Ле Шателье формулируется в общем виде следующим образом: внешнее воздействие, которое выводит систему из термодинамического равновесия, вызывает в этой системе процессы, направленные на ослабление результатов такого влияния.

Этот закон нашел широкое применение при проведении разнообразных лабораторных и особенно промышленных процессов, где от направленного получения полезного продукта зависит экономическая эффективность технологического процесса. Изменяя условия протекания процесса, можно добиться резкого увеличения выхода необходимого продукта.

Всю жизнь Ле Шателье посвятил исследованиям, важным для развития промышленности. Среди его работ — проведение синтеза аммиака, создание новых способов получения взрывчатых веществ, совершенствование выплавки металлов, производства цемента, стекла и других веществ.

Многие приборы и методы анализа, разработанные Ле Шателье, используются в различных областях науки и техники. Термоэлектрический пирометр и платинородиевая термопара необходимы для измерения температур свыше 600° C Металлографический микроскоп дает возможность судить о структуре *металлов* и *сплавов*.

равновесия химических реакций рассчитывают с помощью методов *химической термодинамики*. При этом иногда удается определить не только состав реакционной смеси и выход продуктов реакции, но и способы увеличения выхода целевого продукта: давление, нагрев (подвод энергии извне) или, наоборот, быстрое охлаждение...

Катализаторы не влияют на положение равновесия. В равной мере ускоряя и прямую и обратную реакции, они помогают скорее достичь равновесия, но не сдвинуть его в какую-либо сторону.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Это область химии, которая изучает химические превращения, происходящие в веществе под действием ионизирующих излучений. Способностью ионизировать вещества обладают рентгеновские и γ-лучи, α- и β-частицы, осколки ядер, образующиеся при реакциях деления, ускоренные заряженные частицы.

Возникновение радиационной химии непосредственно связано с открытием явления *радиоактивности*. В 1899 г. П. Кюри и *М. Склодовская-Кюри* в одной из своих статей описали превращение кислорода в озон под действием лучей радия. Протеканием радиационно-химической реакции $O_2 \xrightarrow{h\nu} O_3$ объясняется быстрое окисление облучаемых металлических поверхностей и ухудшение свойств смазочных материалов, находящихся вблизи источника ионизирующего излучения. В 1902 г. было обнаружено, что *вода* под действием лучей радия разлагается на *водород* и *кислород*, причем одновременно образуется пероксид водорода H_2O_2. Обычное стекло в местах соприкосновения с препаратом радия темнеет и покрывается сетью микротрещин.

Ионизирующее излучение способствует переходу менее устойчивых кристаллических аллотропических модификаций в более устойчивые (см. *Аллотропия*). Так, белый фосфор при облучении превращается в красный, белое олово — в серое, на поверхности алмаза появляются чешуйки графита. Молекулы многих газов, например CO_2, SO_2, H_2S, HCl, NH_3, распадаются на составляющие элементы. В то же время действие ионизирующего излучения на смесь простых веществ может приводить к образованию сложных молекул.

Как самостоятельная наука радиационная химия начала складывать в 40-х гг. XX в., в связи с бурным развитием атомной промышленности и атомной энергетики.

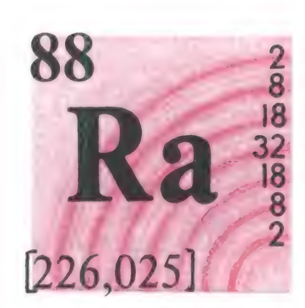
Все процессы, протекающие в облучаемой среде, условно можно разделить на три стадии. На первой, физической, стадии быстрая заряженная частица сталкивается с молекулами среды и передает им свою избыточную энергию. В результате молекулы переходят в возбужденное состояние. На второй, физико-химической, стадии возбужденные молекулы испускают электроны, распадаются или взаимодействуют с окружающими молекулами, передавая им избыточную энергию. В результате этих процессов образуются *ионы*, отдельные атомы и *свободные радикалы*, обладающие исключительно высокой реакционной способностью. На третьей, химической, стадии такие ионы, атомы, радикалы взаимодействуют друг с другом и с окружающими молекулами. Образуются конечные продукты радиационно-химической реакции. Все три стадии протекают за миллионные доли секунды.

Изучение радиационно-химических реакций имеет большое практическое значение. Способность ионизирующих излучений вызывать химические превращения при сравнительно низких температурах легла в основу технологического процесса окисления *углеводородов* кислородом воздуха. Многие соединения с двойными и тройными связями под действием ионизирующих излучений полимеризуются. Радиационная полимеризация используется для получения полибутилена, полиизоамилена, поливинилциклогексана и других ценных материалов. Весьма перспективным оказался радиационный способ получения резины из каучука без использования серы.

С помощью ионизирующих излучений удалось усовершенствовать многие химико-технологические процессы. Широко используется метод облучения веществ тяжелыми многозарядными ионами.

РАДИЙ

Радий (лат. Radium) — радиоактивный химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 88; массовое число самого долгоживущего изотопа 226.



Изучая лучи, испускаемые *ураном*, французские ученые П. Кюри и *М. Склодовская-Кюри* обнаружили, что некоторые урановые минералы более активны, чем сам металл или его соединения. Возникло предположение: в минералах содержатся еще не известные радиоактивные элементы. Этому предположению суждено было дважды подтвердиться в 1898 г. 18 июля супруги Кюри сообщили об открытии *полония*, а 26 декабря стало днем рождения радия — одного из самых замечательных элементов в истории человечества.

П. Кюри и М. Склодовская-Кюри считали радий аналогом *бария* в периодической системе. Это требовало доказательств. Надежные аргументы можно было получить, лишь работая с весовыми количествами радия. Более 45 месяцев ученые потратили на то,

чтобы из нескольких тонн урановой руды выделить всего 0,1 г $RaCl_2$. Только тогда удалось точно определить атомную массу радия и изучить его спектр. В 1910 г. М. Склодовская-Кюри и французский ученый А. Дебьерн впервые получили металлический радий. Радий — серебристо-белый металл, плотность около 6,0 г/см^3, $t_{пл}$960° С, $t_{кип}$ около 1500° С.

По сравнению со стабильными элементами, радия в земной коре очень мало — $1 \cdot 10^{-10}\%$ по массе. Из 1 т урановой смолки (богатой радием руды) можно извлечь лишь 400 мг Ra. Зато на фоне своих радиоактивных соседей по периодической системе радий выделяется большей распространенностью. Это объясняется сравнительно большим периодом полураспада наиболее долгоживущего изотопа — около 1620 лет. Как продукт распада урана радий может накапливаться в довольно больших количествах.

Изучение этого элемента имело большое значение для науки. На примере радия была доказана естественная превращаемость одного химического элемента в другой. Испуская α-частицу, атом радия превращается в атом радона. Эта первая естественная ядерная реакция — ${}^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$ — позволила Э. Резерфорду и Ф. Содди разработать теорию радиоактивных распадов. Радий непрерывно выделяет тепловую энергию (1 г радия выделяет в течение часа более 400 Дж). Работа с радиевыми препаратами положила начало новой науке — *радиохимии*.

Радий первым из радиоактивных элементов стали применять в практических целях, главным образом в медицине — для лечения опухолей и других заболеваний. Соли радия включали в состав светящихся красок. Позднее нашли широкое использование радий-бериллиевые источники *нейтронов*.

П. Кюри и М. Склодовская-Кюри обнаружили новое вещество по его излучению. Поистине символично название элемента, происходящего от латинского слова «радиус» — «луч». Открытие «лучистого» элемента завершило цепь великих физических открытий конца XIX в., стало предвестником будущей атомной эры.

РАДИКАЛЫ СВОБОДНЫЕ

Обычно молекулу можно расчленить двояко: либо так, чтобы пара *электронов*, образовавшая связь, осталась у одного осколка (тогда мы получим два *иона*), либо так, чтобы электронная пара поделилась между осколками. Такие осколки, частицы, обладающие свободными *валентностями*, т. е. имеющие неспаренные электроны на внешних орбиталях, называются свободными радикалами. Большинство из них нестабильны (неустойчивы) и могут существовать лишь доли секунды. Эти радикалы «живут» так недолго потому, что они очень реакционноспособны. Они могут вновь объединяться — это рекомбинация. Один может оторвать у другого, например, атом водорода — это называется диспропорционированием. Но чаще всего свободные радикалы присоединяются к другим молекулам.

Если молекула имела четное число электронов, то после присоединения к ней свободного радикала образуется новый радикал, который будет реагировать дальше и дальше. Такие *реакции* называются *цепными*. Они протекают с участием активных центров — атомов, ионов или свободных радикалов, обладающих неспаренными электронами и поэтому проявляющих большую реакционную активность. Свободные радикалы обозначают, ставя точки у тех атомов, где имеется неспаренный электрон. Роль активных центров могут играть атомы $H\cdot$, $:\dot{\underset{\cdot}{O}}:$, группы атомов $\cdot OH$ и др.

К разветвленным цепным реакциям относится образование воды из смеси водорода с кислородом при нагревании или пропускании электрического заряда. Молекулы этих газов взаимодействуют с образованием двух гидроксильных радикалов:

$$H_2 + O_2 = \cdot OH + \cdot OH$$

Радикалы $\cdot OH$ реагируют с молекулой водорода:

$$\cdot OH + H_2 = H_2O + H\cdot$$

Свободный атом водорода $H\cdot$ вступает в реакцию с молекулой O_2, давая уже две новые активные частицы:

$$H\cdot + O_2 = \cdot OH + \dot{\underset{\cdot}{O}}$$

Атом кислорода, реагируя с молекулой H_2, также порождает два новых активных центра:

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + H_2 = \cdot OH + H\cdot$$

Так увеличивается число активных частиц и возрастает скорость цепной реакции.

Характерный пример цепных реакций — *полимеризация*. Свободные радикалы обычно участвуют также в реакциях пиролиза, *горения*, взрыва.

Изучение свободных радикалов сыграло важную роль в расширении теоретических представлений химической науки.

Кроме высокоактивных существуют и стабильные (устойчивые) свободные радикалы. Первый из них был получен американским химиком М. Гомбергом в 1900 г.:

$$(C_6H_5)_3C - Br + Ag \rightarrow (C_6H_5)_3C\cdot + AgBr$$

В середине XX в. были найдены и другие стабильные радикалы — феноксильные, иминоксильные, гидразильные и пр. Формулы их сложны, а свойства удивительны. Свободные радикалы и их соли оказались активными катализаторами химических реакций, некоторые из них обладают полупроводниковыми свойствами, другие могут защищать полимеры от старения. И все они служат отличными объектами для изучения тонкостей строения вещества и химических реакций.

РАДИОАКТИВНОСТЬ

Радиоактивность — самопроизвольный распад неустойчивых атомных ядер. Он сопровождается испусканием элементарных частиц или ядер гелия (α-частиц) и превращением изотопа одного элемента в изотоп другого.

Французский ученый Антуан Беккерель летом 1835 г. в Венеции наблюдал исключительную по красоте фосфоресценцию Адриатического моря. Спустя 61 год это явление послужило одной из путеводных нитей, позволивших его внуку Анри Беккерелю открыть явление радиоактивности. Лучи, обнаруженные В. Рентгеном в 1895 г., также привлекли внимание Анри Беккереля тем, что они вызывали фосфоресценцию различных веществ. Возникло предположение, что фосфоресценция, в свою очередь, сопровождается испусканием рентгеновских лучей. Желая проверить это предположение, Анри Беккерель исследовал двойной сульфат уранила и калия — сильно фосфоресцирующее соединение. Оказалось, что оно и без предварительного освещения испускает лучи ранее неизвестной природы.

Это наблюдение Анри Беккерель сделал 1 марта 1896 г. В мае он выяснил: ответственным за испускание новых лучей является элемент *уран* — в то время последний элемент *периодической системы химических элементов*.

М. Склодовская-Кюри назвала эти лучи радиоактивными, а само явление их испускания — радиоактивностью. Она же обнаружила это явление у *тория* и вместе с мужем П. Кюри выделила из урановых минералов два новых радиоактивных элемента — *полоний* и *радий*. Начиная с 1899 г. различные ученые стали обнаруживать новые радиоактивные



МАРИЯ СКЛОДОВСКАЯ-КЮРИ (1867—1934)

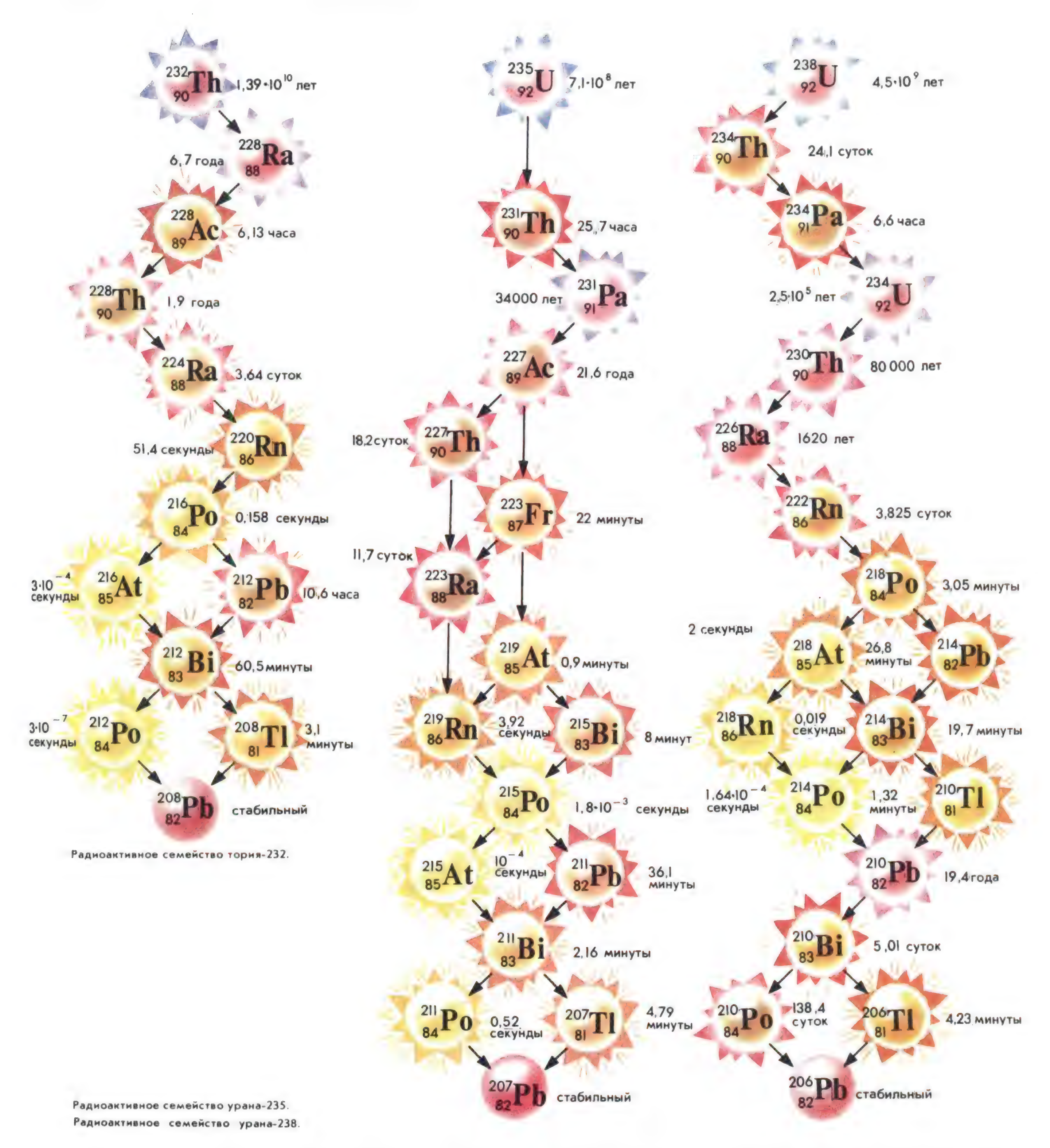
Она была среди пионеров исследования *радиоактивности*. За эту работу она (вместе с мужем Пьером Кюри и первооткрывателем радиоактивности А. Беккерелем) 10 декабря 1903 г. была удостоена Нобелевской премии по физике. Спустя 8 лет последовала вторая Нобелевская премия, на сей раз по химии — «за открытие элементов радия и полония, за выявление природы радия и выделение его в металлическом виде». Так М. Склодовская-Кюри стала первой женщиной, удостоенной высокой научной награды, и первым учёным, удостоенным ее дважды. Многие академии и научные общества разных стран мира избрали ее почетным членом, в том числе и Академия наук СССР.

Вся жизнь Марии Склодовской-Кюри — подвиг, беззаветный труд во имя науки. Работа по изучению радиоактивных веществ началась в темной, плохо оборудованной лаборатории, где супруги Кюри в течение почти 4 лет перерабатывали тонны урансодержащих отходов. Им удалось выделить ничтожные следы не известных ранее элементов — *радия* и *полония*. Только в 1902 г. они получили около дециграмма чистого хлорида радия. Научный мир с нетерпением ожидал каждую новую статью о радиоактивности, подписанную М. и П. Кюри, каждая из них несла крупицу новой истины.

19 апреля 1906 г. произошло трагическое событие: в результате несчастного случая погиб Пьер Кюри. Но горе не сломило Марию. Упорная работа приносила новые плоды. В 1910 г. она вместе с А. Дебьерном (этого ученого считают автором открытия актиния) впервые выделила небольшие количества чистого металлического радия. Позднее это событие включили в число семи наиболее крупных научных достижений первой четверти XX в. М. Склодовская-Кюри стала первой женщиной-профессором. Курс лекций по радиоактивности, прочитанный ею, лег в основу фундаментального труда «Радиоактивность», который много раз переиздавался на разных языках, в том числе и на русском. М. Склодовская-Кюри стала инициатором создания в Париже Института радия. Он был построен накануне первой мировой войны, и М. Склодовская-Кюри вплоть до последних дней жизни возглавляла физико-химический отдел этого института, находящегося на улице, носящей имя П. и М. Кюри.

Человек большой и щедрой души — такой она была всю жизнь. Она первой организовала широкое применение излучений в медицинских целях, обучила во время войны более 150 человек работе на рентгеновских установках. Вторую Нобелевскую премию М. Склодовская-Кюри внесла в фонд помощи раненым. Она подарила Институту радия в Варшаве, открывшемуся в 1932 г., грамм очень дорогого радия; внимательно относилась к молодым ученым, которые съезжались в ее лабораторию со всего света... Полька по национальности, она никогда не забывала своей родины.

Мария Склодовская-Кюри погибла от лучевой болезни. И до сих пор ее лабораторные тетради, в которых она делала записи в процессе открытия и извлечения радия, обнаруживают высокий уровень радиации.



Радиоактивное семейство тория-232.

Радиоактивное семейство урана-235.

Радиоактивное семейство урана-238.

вещества всё в больших количествах, например актиний, эманации (см. *Радон*) и др. Как правило, эти вещества имели очень короткие периоды полураспада (время, за которое распадается половина любого радиоактивного вещества), и потому ученые даже сомневались, являются ли эти вещества *химическими элементами* в обычном понимании. Тем более что число свободных мест в периодической системе между *висмутом* и *ураном* было весьма ограниченно.

Огромный вклад в изучение радиоактивности внес

английский ученый Э. Резерфорд. Вместе с английским радиохимиком Ф. Содди он доказал, что радиоактивность сопровождается самопроизвольной превращаемостью химических элементов. Например, радий, испуская α-частицу, превращается в радон. К 1913 г. обилие радиоактивных веществ (около 40) было сведено в три радиоактивных семейства, представляющих собой цепочки последовательных превращаемостей родоначальников рядов (урана-238, урана-235 и тория-232) в стабильный свинец (см. *Радиоактивные элементы*). Среди радиоактивных веществ оказалось несколько групп веществ, химически неразличимых, но разных по массе. Они были названы *изотопами.* Открытие радиоактивных элементов фактически было открытием отдельных естественных радиоактивных изотопов: ведь все члены радиоактивных семейств являются изотопами урана, тория, протактиния, актиния, радия, радона, полония, свинца. В то же время все стабильные элементы были первоначально открыты как природные смеси изотопов.

Существует несколько видов радиоактивных превращений. Это α-распад (испускание α-частицы), β^--распад (испускание *электрона*) и спонтанное деление ядер. Испускание γ-лучей не является видом радиоактивного распада (при этом не происходит превращения элементов), а представляет собой электромагнитное излучение малых длин волн. Эти виды наблюдаются в природе.

В 1934 г. супруги И. и Ф. Жолио-Кюри обнаружили явление искусственной радиоактивности. В результате *ядерных реакций* могут быть получены искусственные радиоактивные изотопы всех элементов периодической системы. Их известно теперь около 1800. Изучение искусственных радиоизотопов позволило обнаружить новые виды радиоактивных превращаемостей: испускание позитрона, или β^+-распад, и *К*-захват (поглощение ядром электрона с ближайшей электронной *К*-оболочки) (см. *Атом*). Предсказана и доказана возможность протонной (испускание *протона*) и двупротонной (испускание двух протонов одновременно) радиоактивности.

В последние годы изучение радиоактивности ознаменовалось новыми успехами. В 1982 г. американские ученые экспериментально доказали, что некоторые ядра способны сразу испускать два протона. Это так называемая двупротонная радиоактивность, которая была предсказана еще в 1960 г. советским физиком В. И. Гольданским. А в конце 1983 г. английские физики Г. Роуз и Г. Джонс обнаружили совершенно удивительный вид радиоактивности — испускание ядрами изотопа ^{223}Ra тяжелых частиц — ядер ^{14}C. Это открытие вызвало огромный интерес и породило обширный цикл исследований в разных странах, в том числе и в СССР. Оказалось, что помимо «углеродной» радиоактивности существует и «неоновая»: ядра некоторых изотопов протактиния и урана, кроме обычной, присущей им α-активности, способны испускать ядра неона. Новый вид радиоактивности именуют «фрагментарным» или кластерным. Ныне известно лишь восемь ядер, испускающих ядра углерода или неона. Это четыре изотопа радия (вылетают ядра углерода) и четыре изотопа урана и протактиния (ядра неона). Эксперименты в этой области стремительно развиваются. Теоретики пока еще не имеют единой точки зрения в объяснении этого редкого, но чрезвычайно интересного вида радиоактивного распада. Вероятно, в арсенале природы хранится еще большее число способов радиоактивных распадов, чем мы себе представляем в настоящее время.

Явление радиоактивности характеризуется тремя факторами: 1) скоростью радиоактивного распада; 2) видом испускаемых частиц и 3) их энергией. Скорость распада выражается простой математической формулой:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}.$$

В ней N_t — число атомов радиоактивного элемента в момент времени t; N_0 — число атомов в начальный момент времени ($t=0$), e — основание натуральных логарифмов, а λ — это так называемая постоянная радиоактивного распада. Она связана с периодом полураспада T соотношением:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

Величины периодов полураспада известных радиоактивных изотопов заключаются в очень широком временном интервале — от тысячных долей секунды до миллиардов лет. Однако большинство изотопов характеризуются периодами полураспада от 30 с до 10 дней.

Самый распространенный вид радиоактивных превращений — испускание электронов, или β^--распад. Он свойствен 45% всех известных радиоактивных изотопов и наблюдается у ядер с избытком *нейтронов*, т. е. у тяжелых радиоактивных изотопов элементов. Более 15% радиоактивных ядер распадаются путем испускания α-частиц; α-распаду подвергаются изотопы элементов конца периодической системы (начиная с *висмута*), а также некоторых элементов ее середины (начиная с *редкоземельных*). Для более легких элементов α-распад энергетически невозможен.

Спонтанное деление в природе встречается у изотопов ^{238}U и ^{232}Th; оно становится существенным у изотопов *трансурановых элементов* по мере роста Z — заряда атомного ядра.

Позитронный распад и *К*-захват наблюдаются фактически лишь у искусственных радиоактивных изотопов и характерны для ядер с недостатком нейтронов. Около 10% изотопов подвержены β^+-распаду (в основном это изотопы элементов первой половины периодической системы). На долю электронного захвата приходится примерно 25% наблюдавшихся радиоактивных превращаемостей (они в большей степени свойственны изотопам элементов второй полови-

ны таблицы Менделеева, в атомах которых внутренние электронные оболочки расположены близко к ядру).

Изучение радиоактивности сыграло огромную роль в создании современных представлений о строении и свойствах материи.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Это *химические элементы*, все *изотопы* которых радиоактивны (см. *Радиоактивность*). К ним относятся *технеций, прометий*, все элементы от *полония* до *урана*, а также *трансурановые элементы*, что составляет примерно $^1/_4$ всех известных элементов. В свою очередь радиоактивные элементы подразделяются на естественные — существующие в природе и искусственные — синтезированные с помощью *ядерных реакций*.

Естественных радиоактивных элементов немного: *полоний, радон, радий*, актиний, *торий*, протактиний и *уран*. Каждый из них представлен в природе 2—3 изотопами, массовые числа которых выражаются формулами $4n$, $4n+2$ и $4n+3$. В соответствии с этим естественные радиоактивные изотопы сгруппированы в три радиоактивных семейства (см. рис. на с. 203). Их родоначальниками являются изотопы $^{232}Th(4n)$, $^{238}U(4n+2)$ и $^{235}U(4n+3)$, имеющие большие периоды полураспада. У тория-232 период полураспада около 14 млрд. лет, у урана-238 примерно в 3 раза меньше. В результате последовательных процессов α- и β-распада эти изотопы в конце концов превращаются в стабильные изотопы *свинца*.

Долгоживущие уран и торий содержатся в природе в достаточно больших количествах, а все продукты их последовательных превращаемостей — это очень редкие элементы. Из-за малых периодов полураспада они не могут накапливаться в значительных количествах. Приблизительный подсчет показывает, что содержание полония на Земле составляет 9600 т, радона — 260 т, радия — 45 млн. т, актиния — 26 000 т, протактиния — 40 млн. т. Эти количества весьма малы по сравнению со многими миллиардами тонн содержащихся в земной коре тория и урана.

Четвертое радиоактивное $(4n+1)$-семейство оказалось вымершим. Ученые искусственным путем приготовили все изотопы, которые должны были входить в него. И у всех у них периоды полураспада очень малы. Родоначальником семейства является изотоп нептуний-237 (^{237}Np).

О других радиоактивных элементах см. *Технеций, Прометий, Астат, Франций*.

Природные радиоактивные изотопы, образующие радиоактивные семейства, обычно рассматривались при их изучении как самостоятельные элементы. Их вместе с искусственными радиоактивными изотопами других элементов иногда называют радиоэлементами.

РАДИОХИМИЯ

Радиохимия — раздел химии, который изучает химические свойства радиоактивных веществ, законы их физико-химического поведения, разрабатывает методы их выделения, концентрирования и очистки. Радиохимия возникла в самом конце XIX в. в ходе изучения явления *радиоактивности* и открытия новых *радиоактивных элементов*, прежде всего *полония* и *радия*. Термин «радиохимия» предложил в 1910 г. английский химик А. Камерон. Для радиохимии характерно постепенное расширение предмета изучения: от естественных радиоэлементов до искусственных радиоактивных *изотопов* фактически всех *химических элементов*.

Основная особенность радиохимических методов исследования заключается в том, что приходится, как правило, иметь дело с очень малыми количествами веществ. Контроль за протеканием различных химических превращений осуществляется путем измерения радиоактивных характеристик (вид радиоактивных распадов, интенсивность радиоактивных излучений, величина периода полураспада). Все это обусловливает специфику радиохимии на фоне других химических методов исследования.

В современной радиохимии можно выделить несколько основных направлений. Одно из них изучает радиоактивные элементы, не имеющие достаточно долгоживущих изотопов (*технеций, прометий, астат, полоний, радон, франций, радий*, актиний, протактиний и *трансурановые элементы*). Поскольку некоторые из этих элементов ныне можно получить в весовых количествах, то стало возможным их изучение обычными химическими методами.

Задача другого направления — исследование продуктов различных радиоактивных превращений и *ядерных реакций*. Это направление играет огромную роль в синтезе новых искусственных радиоактивных изотопов, в частности в синтезе и изучении свойств трансурановых элементов. Кроме того, в рамках данного направления изучаются химические изменения, вызываемые радиоактивными распадами и ядерными реакциями.

Более общими проблемами занимается третье направление радиохимии. Сюда относится изучение поведения и форм нахождения радиоактивных элементов и изотопов в различных средах (исследуются их свойства при очень малых концентрациях; рассматриваются процессы распределения радиоактивных веществ между соприкасающимися фазами, например между жидкой и твердой). Это направление имеет большое практическое значение, поскольку в его рамках были разработаны способы выделения природных радиоактивных элементов в достаточно больших количествах и установлены важные теоретические закономерности.

Наконец, можно выделить еще и прикладную радиохимию. Вот ее основные задачи: выделение радиоактивных изотопов различных элементов в достаточно чистом виде; получение различных соединений и препаратов радиоактивных элементов и изотопов; применение меченых атомов с целью изучения химических реакций и строения химических соединений. Прикладная радиохимия сыграла решающую роль в технологии производства и переработки *ядерного горючего.*

РАДОН

Радон (лат. Radonum) — радиоактивный химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 86; массовое число самого долгоживущего изотопа 222; относится к *инертным газам.*



Радон — единственный газообразный радиоактивный химический элемент. Представлен в природе тремя *изотопами*: ^{220}Rn, ^{222}Rn, ^{219}Rn, которые принадлежат разным радиоактивным семействам — ториевому ($4n$), урановому ($4n+2$) и актиноурановому ($4n+3$). До сих пор иногда употребляются их самостоятельные названия: торон (Tn), радон (Rn) и актинон (An).

В 1899 г. английские ученые Э. Резерфорд и Р. Оуэнс обнаружили первый из изотопов радона — торон. Эта дата и считается временем открытия самого тяжелого инертного газа. Несколько позже были открыты Rn (1900) и An (1902). Три одинаковых по своей химической природе газообразных вещества объединяли под общим названием — эманации. Самой долгоживущей эманацией оказался радон (период полураспада 3,823 дня), поэтому он в конечном счете дал окончательное имя элементу с порядковым номером 86. Открытие и изучение эманаций сыграло огромную роль в познании явления *радиоактивности*, в частности, их изучение способствовало разработке теории радиоактивных распадов.

Радон — элемент очень редкий, его содержание составляет $7 \cdot 10^{-16}\%$ от общей массы земной коры. Этот газ чаще всего встречается там, где много радиоактивных руд.

Радон химически активнее других инертных газов — своих аналогов по подгруппе. Но развитию его химии препятствует чрезвычайная редкость этого элемента, а также его высокая радиоактивность. В настоящее время приготовлены фториды и оксид радона.

На практике радон применяется довольно широко, прежде всего для изучения физико-химических свойств твердых тел. Радон «работает» также в источниках нейтронов, его применяют в медицине (радоновые ванны).

РАСТВОРЫ

Растворы — это гомогенные (однородные) смеси, состоящие из двух или более компонентов (составных частей). Отличие раствора от других смесей в том, что молекулы веществ распределяются в нем равномерно и в любом микрообъеме такой смеси состав ее одинаков. На языке *химической термодинамики* такая смесь называется однофазной. Как и индивидуальные (чистые) вещества, растворы могут быть в жидкой, твердой или газовой фазе (см. *Фазы*). Например, воздух представляет собой раствор различных газов — азота, кислорода, водорода, углекислого газа, паров воды и др. В то же время частицы пыли, капельки жидкости (туман) не являются компонентами газового раствора, так как внутри пылинки мы нашли бы только твердое вещество, а внутри капельки тумана — только жидкость, воду. Таким образом, и пыль и туман — это твердая и жидкая фазы, рассеянные (диспергированные) в растворе газов. Отличие же раствора от чистого вещества состоит в том, что индивидуальное вещество имеет определенные физические константы, например температуры плавления и кипения, определенный химический состав, в то время как физические константы и состав растворов зависят от соотношения их компонентов. Так, плотность раствора соли в воде растет, а температура замерзания падает с увеличением содержания соли.

Чистые вещества при изменении их фазового состояния не изменяют своего химического состава, а при возвращении в исходное фазовое состояние приобретают исходные характеристики. Компоненты же растворов могут разделиться при изменении фазового состояния системы. Так, испарение воды из солевого раствора (операция, издавна применяемая при добыче соли) приводит, с одной стороны, к увеличению содержания (концентрации) соли в оставшемся растворе, а с другой, сконденсировавшаяся вода представляет собой чистое вещество. Дальнейшее испарение воды приведет к выпадению твердой фазы — кристаллов соли.

Процесс образования раствора — растворение — заключается в разрушении взаимодействия между молекулами индивидуальных веществ и образовании новых межмолекулярных связей между компонентами раствора. Растворение возможно только тогда, когда энергия взаимодействия между компонентами раствора больше суммы энергий взаимодействий в исходных веществах. При растворении ионного кристалла

поваренной соли в воде полярные молекулы растворителя покрывают *ионы* как бы шубой диполей (электрических зарядов, равных по величине и противоположных по знаку). Эта так называемая сольватная оболочка полностью разделяет ионы. Общее название такого взаимодействия с растворителем — сольватация. Сольватация приводит к образованию разнообразных связей между молекулами в растворе: ион-дипольной, которая описана выше, диполь-дипольной (например, диполи хлороформа $CHCl_3$ взаимодействуют с диполями этанола C_2H_5OH) или образованию водородных связей (см. *Химическая связь*). Последнее взаимодействие является одним из самых сильных и играет большую роль при растворении органических и неорганических веществ.

Растворению органических веществ друг в друге способствует схожесть их структур. Старинное химическое правило — подобное растворяется в подобном — объясняется тем, что в этом случае взаимодействия между различными молекулами похожи по типу и близки по энергии к взаимодействиям в исходных веществах. Так, образование водородных связей между молекулами воды и спирта легко компенсирует разрушение водородных связей в исходных веществах при смешении этих жидкостей. Неполярные же молекулы *углеводородов* не могут внедриться между молекулами воды, соединенными водородными связями, что и исключает их растворение. Часто растворение не полностью разрушает межмолекулярные связи внутри индивидуальных веществ, и они остаются частично связанными (ассоциированными). Например, органические кислоты по большей части присутствуют в органических неполярных растворителях в виде димеров, связанных водородными связями. Такие ассоциаты разрушаются при дальнейшем разбавлении. При концентрировании раствора ассоциация становится все сильнее, а молекул растворителя не хватает для разделения молекул или ионов растворенного вещества. При этом внутри раствора образуется система межмолекулярных связей исходного индивидуального вещества, которое выделяется в отдельную фазу. Оставшийся раствор, находящийся в равновесии с выделившимся компонентом, называют насыщенным. Повысив температуру, можно разрушить ассоциацию и перенести выпавший компонент в раствор. Однако это не всегда удается сделать.

Неорганические вещества с повышением температуры могут и снижать свою способность к растворению (растворимость). Растворимость твердых веществ в жидкости определяется теплотой растворения, которая может быть положительной (теплота при растворении выделяется, и с повышением температуры вещество растворяется хуже) или отрицательной (теплота при растворении поглощается, и растворимость с повышением температуры растет). Поскольку в газах межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, их способность к взаимному растворению неограниченна. Растворимость же их в жидкостях с повышением температуры падает, так как ослабляются межмолекулярные взаимодействия молекул газа с растворителем.

В природе существуют также твердые растворы. Это в основном *сплавы металлов*. Физическая причина такого растворения — внедрение атомов одного металла в кристаллическую решетку другого и построение общей кристаллической решетки.

Способы выражения состава растворов

Состав растворов количественно принято выражать через безразмерные относительные величины — доли (массовую, объемную, молярную) и размерные величины — концентрации. Концентрация показывает отношение массы или количества растворенного вещества к объему раствора.

Молярная концентрация — это отношение количества растворенного вещества B к объему раствора:

$$c(B) = \frac{m(B)}{V}.$$

Единица молярной концентрации — моль/м^3 или моль/л (последняя используется намного чаще). Для обозначения единицы молярной концентрации обычно используют символ M, например: $1M$ — одномолярный раствор ($c=1$ моль/л); $0{,}01M$ — сантимолярный раствор ($c=0{,}01$ моль/л).

Массовая концентрация — это отношение массы растворенного вещества B к объему раствора:

$$\rho(B) = \frac{m(B)}{V}.$$

Единицами массовой концентрации являются кг/м^3, г/л, г/мл.

Массовая доля — это отношение массы растворенного вещества B к массе раствора:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(B)+m(\text{P})},$$

где $m(\text{P})$ — масса растворителя. Массовая доля выражается в долях единицы (она — безразмерная величина). Можно выражать массовую долю в процентах. Например, массовая доля равна 0,03, или 3%.

Объемная доля — это отношение объема компонента раствора B к объему раствора:

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{V}.$$

Молярная доля — это отношение количества вещества компонента раствора B к сумме количеств веществ всех компонентов раствора:

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{n},$$

где $n=n(A)+n(B)+...$; A, B, ... — компоненты раствора.

Объемная доля и молярная доля выражаются в долях единицы или в процентах.

Перед вами условная, вымышленная химическая реакция. Исходные жидкие вещества А и Б смешиваются в реакционном объеме, и в результате их взаимодействия образуется твердое вещество В, выпадающее в осадок, и газообразное вещество Г, которое улетучивается.

РЕАКТИВЫ ХИМИЧЕСКИЕ

В *химии* этот термин употребляется в нескольких значениях. Чаще всего реактивом называют индивидуальное вещество известной степени чистоты, применяемое в лабораторной практике. В СССР принята следующая классификация чистоты реактивов: технические (технич.), очищенные (очищ.), чистые (ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), химические чистые (х. ч.), особой чистоты (о. ч.) и высшей очистки (в. оч.). Для реактивов каждого класса ГОСТ или ТУ (технические условия) определяют максимально допустимое содержание примесей.

Несколько другой смысл имеет термин «реактив» в *аналитической химии*. Обычно его применяют с предлогами «на» или «для»: реактив Чугаева на присутствие в растворе ионов никеля; реактив Фишера для определения содержания воды и т. д. Первый реактив — это раствор диметилглиоксима в водном растворе аммиака, а второй — раствор иода и оксида серы (IV) в смеси пиридина (органическое вещество, получаемое, в частности, из каменноугольной смолы) и метанола. Они обычно используются для того, чтобы определить, в каком количестве присутствует в смеси тот или иной ион или вещество.

Кроме таких, «именных» реактивов в аналитической химии применяется много селективных (избирательного действия) и групповых реактивов, каждый — для *качественного* или *количественного анализа* смесей различных веществ. Хорошо известны групповые реактивы: на ионы *галогенов* — раствор нитрата серебра, на сульфат-ионы — раствор хлорида бария. К реактивам такого рода следует отнести и *индикаторы*, которые служат для определения в растворах ионов гидроксония H_3O^+.

В *органической химии* химическими реактивами называют такие вещества, которые позволяют обнаруживать присутствие в молекулах органических веществ тех или иных функциональных групп. Например, фенилизоцианат — реактив на гидроксильную (OH) и аминогруппу (NH_2), динитрофенилгидразин — реактив на карбонильную группу (CO) и т. д.

Многие химические реактивы ядовиты, огнеопасны, взрывоопасны. В связи с этим при работе с ними необходимо соблюдать меры предосторожности (см. *Техника безопасности в лаборатории*).

РЕАКЦИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

В переводе с латыни «реакция» означает «противодействие», «отпор», «ответное действие». Следовательно, термин «химическая реакция» можно понимать как ответное действие вещества на воздействие извне других веществ и физических факторов — тепла, давления, излучения... Но под такое определение подпадают и физические процессы: плавление, кипение, замерзание и др. Поэтому следует уточнить, что химическая реакция — это такое изменение вещества, при котором разрываются старые и образуются новые связи между атомами.

Химические реакции непрерывно происходят как вокруг нас в природе, так и в клетках нашего организма. Некоторыми химическими реакциями человек овладел тысячи лет назад, когда научился выплавлять металлы из руд, обжигать глину, дубить кожу. Но разумно объяснить суть происходящих при этом химических превращений древние мастера не могли. Прошли многие века, в результате наблюдений были накоплены тысячи фактов, ученые систематизировали эти факты, сформулировали идеи и теории. Так с развитием познания человечество от эмпирического знания перешло к научному исследованию.

Важное значение для понимания сущности химических превращений имеют атомно-молекулярное учение, идеи о химической связи между атомами, об энергии, которую нужно затратить для разрыва связей или получить при образовании новых связей. В химической науке накоплены знания о тысячах химических реакций. Целая армия исследователей в лабораториях всех стран продолжает их расширять и углублять. В школьном курсе химии рассказывается о некоторых типах химических реакций: о реакциях разложения, соединения, замещения, окисления и др. В каждой области химии существует своя классификация по типам химических реакций.

Сумма накопленных знаний столь велика, что химикам в зависимости от характера реакций, которые они изучают, пришлось разделиться на органиков, неоргаников, аналитиков, специалистов в области химического синтеза, катализа, высокомолекулярных соединений, биохимиков, фармацевтов и т. д.

Что значит изучать химическую реакцию? Это значит искать ответы на вопросы: почему она происходит? Каков ее механизм? От чего и как зависят ее скорость и степень превращения исходных веществ в продукты? Какие катализаторы способны ее ускорить и какие ингибиторы — замедлить?

На вопрос, почему происходит данная химическая реакция, в начале XIX в. ученые отвечали: «Потому что данные вещества имеют химическое сродство друг к другу». Какова природа этого сродства, точно не знали. В 60—70-х гг. было высказано предположение, что движущей силой химической реакции является теплота, выделяемая при ее протекании. По этой гипотезе все химические реакции должны быть экзотермичными (проходящими с выделением тепла) и чем больше выделяется теплоты, тем быстрее они


А
Б
А + Б = В↓ + Г↑



Наблюдение за химическими реакциями помогает школьникам лучше уяснить основные законы химии.

должны протекать. Но были открыты и эндотермичные реакции, которые идут с поглощением теплоты, и от гипотезы пришлось отказаться.

Правильный ответ на поставленный вопрос был получен только после изучения обратимых химических реакций в условиях химического равновесия. Химическое равновесие — это устойчивое состояние исходных реагентов и продуктов, при котором реакция в прямом и обратном направлениях протекает с одинаковой скоростью. Уравнение обратимой реакции можно записать так:

$$A + B \rightleftarrows C + D.$$

Если увеличить концентрацию веществ, обозначенных в левой части уравнения, то равновесие сместится вправо или в направлении течения прямой реакции. Увеличив концентрацию веществ в правой части уравнения, можно сдвинуть равновесие в обратную сторону, заставив реакцию идти преимущественно в обратном направлении. Сдвиг равновесия вызывает также изменение внешних условий — температуры, давления...

Таким образом, «движущая сила» реакции зависит не только от природы реагентов и образующихся продуктов (их состава, строения), но и от концентраций веществ, температуры и давления.

В конце XIX в. благодаря развитию новой научной дисциплины — *химической термодинамики* удалось сформулировать количественное представление о движущей силе реакции. Было введено понятие о новой величине — термодинамическом потенциале системы. Эта величина обозначается буквой G и иногда называется свободной энергией системы.

Изменение термодинамического потенциала ΔG (так называемой энергии Гиббса) в ходе химической реакции, протекающей при постоянном давлении и постоянной температуре, определяется уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

В этом уравнении ΔH — изменение энтальпии (теплосодержания). Если реакция протекает с выделением теплоты, то теплосодержание ее продуктов меньше, чем теплосодержание исходных реагентов, и величина ΔH отрицательна. Для эндотермичных реакций, наоборот, энтальпия возрастает и ΔH положительна. T — температура в градусах абсолютной шкалы. ΔS — изменение энтропии системы. Значение энтропии — величины, характеризующей тепловое состояние тела,— зависит от степени упорядоченности системы. Например, при полимеризации хаотически движущиеся маленькие молекулы мономеров превращаются в огромные макромолекулы полимеров, в которых движение отдельных мономерных звеньев затруднено и ограничено только вращением и колебанием вокруг главной оси макромолекулы. Энтропия системы при полимеризации, таким образом, уменьшается. Если же при химической реакции из сложных больших молекул будут получаться маленькие, слабо взаимодействующие друг с другом, то энтропия системы в этом случае будет увеличиваться. При температуре, равной абсолютному нулю градусов, энтропия кристаллического вещества равна нулю. Это означает, что никакого молекулярного движения при таких условиях не происходит.

Для того чтобы реакция шла в прямом направлении, необходимо, чтобы термодинамический потенциал системы уменьшался: $\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, то реакция может идти только в обратном направлении. Значение $\Delta G = 0$ соответствует условию химического равновесия.

Термодинамика дала в руки химиков мощное оружие для оценки возможных и невозможных направлений химических реакций. Если расчет показывает, что для планируемой реакции $\Delta G > 0$, то химик изменяет ее условия таким образом, чтобы обеспечить уменьшение термодинамического потенциала в ходе реакции. Способы воздействия могут быть самые разные: изменение температуры, давления, концентрации реагирующих веществ. Учитывают также влияние растворителей, соединений, способных образовывать комплексы с реагентами и продуктами.

Термодинамические расчеты помогают установить, вероятна ли данная химическая реакция, но ничего не говорят о ее скорости, выходе продуктов. Реакция водорода с кислородом, например, при комнатной температуре термодинамически возможна, но в замкнутом сосуде в темноте смесь названных газов можно держать годы: выход продукта их реакции — воды — будет ничтожным. Ответы на вопросы о том, какова скорость реакции, от чего она зависит и какова степень превращения реагентов в продукты, химик может получить, только изучив кинетику протекания данной реакции (см. *Кинетика химическая*).

Для записи химических реакций используют уравнения, молекулы реагирующих веществ и продуктов изображаются с помощью химических формул. Чтобы записать уравнение химической реакции, нужно знать точные химические формулы молекул всех реагирующих веществ и продуктов. Числовые коэффициенты для каждой формулы подбираются так, чтобы число атомов всех элементов в левой части уравнения было равно числу атомов этих же элементов в правой части.

По уравнениям химических реакций можно рассчитать массы реагирующих веществ и продуктов реакции.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Это исторически сложившееся название 15 химических элементов: лантана $Z=57$ и 14 *лантоноидов* (от Ce, $Z=58$ до Lu, $Z=71$), расположенных в шестом периоде таблицы Менделеева. К РЗЭ иногда относят также *скандий* ($Z=21$) и *иттрий* ($Z=39$), история открытия и изучения которых тесно связана с историей РЗЭ.

В природе редкоземельные элементы обычно сопутствуют друг другу. Их нельзя относить к классическим редким элементам. Ныне известно 250 редкоземельных минералов.

В XIX — начале XX в. провозглашались открытия более 100 новых РЗЭ, но подавляющее большинство этих открытий оказались ошибочными. И никто не мог с достоверностью сказать, сколько же РЗЭ существует на самом деле.

Это была первая их проблема. Вторая состояла в удивительном химическом сходстве РЗЭ. Известны случаи, когда, для того чтобы отделить один РЗЭ от другого, требовались годы напряженной работы и многие тысячи однообразных химических операций разделения. Почему РЗЭ так сходны? Этого тоже никто долго не мог объяснить. И наконец, третья проблема: как разместить РЗЭ в *периодической системе химических элементов*, тем более что все они в соединениях, как правило, трехвалентны?

Решить эти проблемы удалось физикам, но и химики сделали всё, что было в их возможностях. Во всяком случае они правильно расположили РЗЭ в ряд (по увеличению их атомных масс) и ориентировочно оценили количество этих элементов.

История РЗЭ началась в 1794 г., когда финский химик Ю. Гадолин выделил иттриевую «землю» — оксид иттрия. Важно заметить, что ни один из РЗЭ не был сразу получен в виде металла, а все они первоначально выделялись в виде «земель» — оксидов. «Иттриевая земля» Гадолина, так же как и «цериевая земля», открытая в 1803 г. *Й. Берцелиусом*, В. Хизингером и независимо М. Клапротом, не были индивидуальными химическими соединениями, а представляли смесь нескольких оксидов РЗЭ. Из последовательного разделения таких смесей на составляющие состоит, по существу, вся история открытия РЗЭ. А разделить очень близкие по свойствам РЗЭ чрезвычайно трудно.

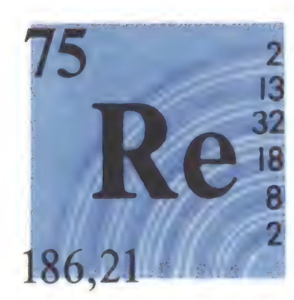
Во многих названиях РЗЭ отразилась история их открытия. Так, название «иттербий» дано в честь Иттербю — маленькой шведской деревушки, где был найден первый редкоземельный минерал. Гадолиний был назван в честь Ю. Гадолина. «Диспрозий» в переводе с греческого означает «труднодоступный». Название «самарий» происходит от минерала самарскита, из которого был выделен этот элемент; «лантан» в переводе с греческого означает «скрытый». Дидим («близнец») долгое время признавался самостоятельным элементом, но, как оказалось, он является смесью неодима («новый близнец») и празеодима («зеленый близнец» — по цвету его солей). Несколько названий носят географический характер: скандий (в честь Скандинавии), гольмий (от Гольмиа — старого названия Стокгольма) и лютеций (от старого романского названия Парижа), тулий назван в честь легендарной страны Туле, будто бы расположенной на краю земли. Одно название — астрономическое: церий (в честь астероида Церера). Лишь один РЗЭ пропущен в перечне: это искусственно синтезированный прометий (от имени мифологического героя Прометея). Существование «пробела» между неодимом и самарием в ряду РЗЭ, которое и занял прометий, было установлено на основании закона Мозли. Н. Бор на основе своей теории построения электронных оболочек атомов доказал, что последним РЗЭ является лютеций ($Z=71$). Так разрешилась первая проблема РЗЭ — окончательно выяснилось их точное количество. Бор решил и вторую: в атомах *лантаноидов* заполняется 14 $4f$-электронами глубинная N-оболочка, ранее остававшаяся недостроенной. Будучи третьей снаружи, она почти не влияет на химические свойства, а потому лантаноиды очень похожи на лантан и имеют много общего со скандием и иттрием. Ведь эти два элемента — непосредственные химические аналоги лантана в периодической системе, а по величинам своих атомных радиусов они оказываются внутри ряда лантаноидов. И только третья проблема продолжает волновать время от времени ученых, вызывая споры о размещении лантаноидов в периодической системе. Общепринятый вариант их размещения (в одной клетке с лантаном), пожалуй, наиболее удачный.

РЗЭ составляют $^1/_6$ часть всех известных элементов и более $^1/_4$ существующих на Земле *металлов*. Но долгое время практическое применение этих элементов было весьма ограниченным. Положение в корне изменилось в 60—70-х гг. нашего века. Ныне диапазон использования РЗЭ чрезвычайно широк. Чистые редкоземельные металлы (а многие их них удалось получить только после второй мировой войны) обладают весьма интересными специфическими свойствами и при этом заметно отличаются друг от

друга. Это очередной парадокс в истории РЗЭ, которые считались уныло однообразными из-за своего химического подобия в трехвалентном состоянии. В действительности однообразие обернулось не менее удивительным многообразием.

РЕНИЙ

Рений (лат. Rhenium) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 75, атомная масса 186,21.

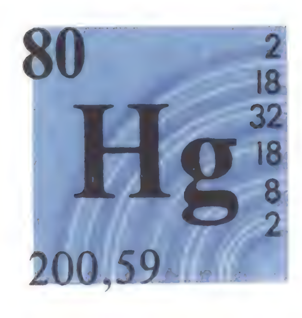


Открытие этого элемента датируется 1925 г. и связано с именами немецких ученых В. и И. Ноддак и О. Берга. На основе периодической системы они детально предсказали основные свойства элемента № 75 и минералы, в которых его следовало искать. Казалось, рентгеноспектральный анализ помог ученым доказать присутствие нового элемента в платиновых рудах. Его назвали рением в честь реки Рейн. Однако рений не только один из самых редких элементов, но к тому же и крайне рассеянный. Только в начале 1928 г. ученые получили первые миллиграммы нового элемента из молибденита — самого богатого рением минерала. Чистый рений — серебристый металл, плотность 21,03 г/см^3.

Рений плавится при 3180° С и уступает по тугоплавкости только *вольфраму*. Он стоек к коррозии, жаропрочен. Изделия из рения и его сплавов сохраняют свои свойства и форму в самых трудных условиях эксплуатации. Их применяют в атомной, авиационной и космической технике. Элемент № 75 стал незаменимым в приборостроении, электронной и электротехнической промышленности. Его используют и как катализатор в нефтехимическом синтезе.

РТУТЬ

Ртуть (лат. Hudrargyrum) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 80, атомная масса 200,59.



Ртуть — элемент редкий и рассеянный, его содержание примерно $4,5 \cdot 10^{-6}$% от массы земной коры. Тем не менее известна ртуть с глубокой древности. Скорее всего, человек познакомился с ртутью, выделив ее при нагревании главного минерала ртути — ярко-красной киновари HgS. Иногда встречается в природе и самородная ртуть, образовавшаяся, по-видимому, из той же киновари.

Ртуть — тяжелый (плотность 13,52 г/см^3) металл серебристо-белого цвета, единственный металл, жидкий при обычных условиях. Затвердевает ртуть при —38,9° С, закипает — при +357,25° С. При нагревании ртуть довольно сильно (всего в 1,5 раза меньше *воды*) расширяется, плохо проводит электрический ток и тепло — в 50 раз хуже *серебра*. Многие металлы хорошо растворяются в ртути с образованием амальгамы.

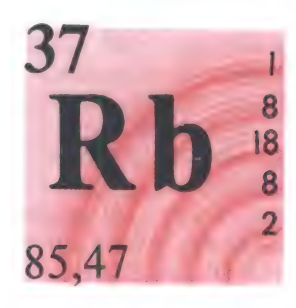
Как и благородные металлы, ртуть на воздухе не изменяется — не окисляется *кислородом*, не реагирует с другими компонентами атмосферы. Реакция с кислородом заметно идет лишь при температурах, близких к температуре кипения ртути, причем многие примеси, например аналог ртути по подгруппе — *цинк*, заметно ускоряют окисление. С *галогенами* ртуть реагирует легче, чем с кислородом; взаимодействует с азотной кислотой, а при нагревании и с серной. В соединениях ртуть всегда двухвалентна. Известны, правда, соединения одновалентной ртути — оксид (I) Hg_2O и каломель $HgCl$. Но в этих соединениях ртуть всегда лишь формально одновалентна. Состав каломели точнее отражает формула Hg_2Cl_2, или Cl—Hg—Hg—Cl. Каломель, как и другой хлорид ртути — сулема $HgCl_2$, используется в качестве антисептика.

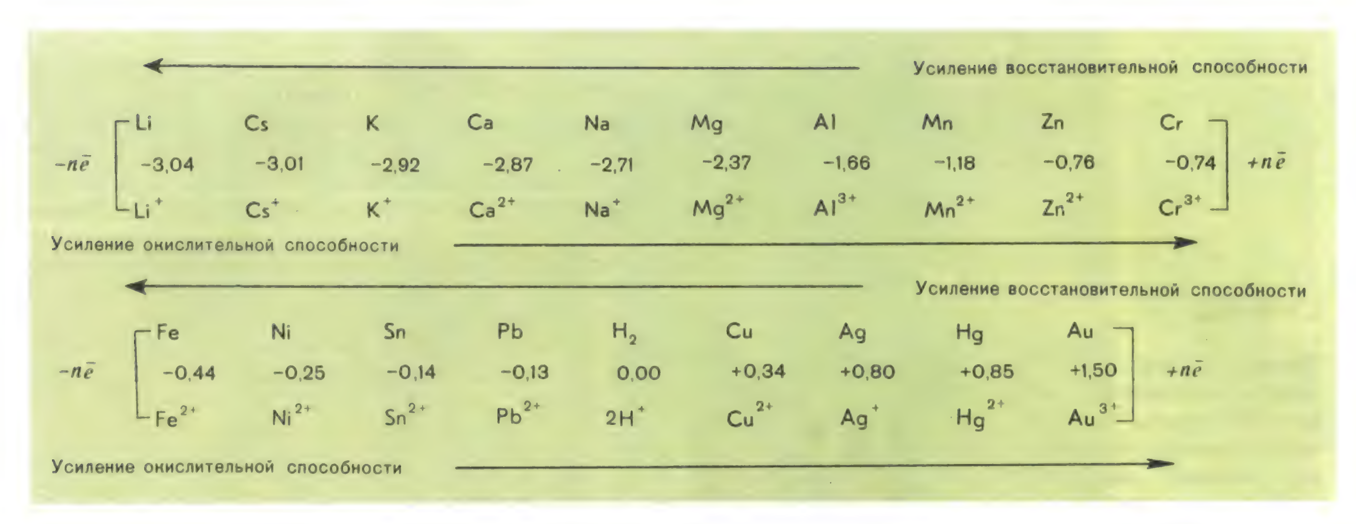
Соединения ртути весьма ядовиты. Работа с ними требует не меньшей осторожности, чем работа с самой ртутью.

В промышленности и в технике ртуть используют очень широко и разнообразно. Каждый из нас держал в руках ртутный термометр. Ртуть работает и в других приборах — барометрах, ареометрах, расходомерах. Важны ртутные катоды в производстве *хлора* и едкого натра, *щелочных* и *щелочноземельных металлов*, известны ртутные выпрямители переменного тока, ртутные лампы.

РУБИДИЙ

Рубидий (лат. Rubidium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 37, атомная масса 85,47; относится к *щелочным металлам*.





Усиление восстановительной способности ←

$-n\bar{e}$	Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	$+n\bar{e}$
	−3,04	−3,01	−2,92	−2,87	−2,71	−2,37	−1,66	−1,18	−0,76	−0,74	
	Li^+	Cs^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	

Усиление окислительной способности →

Усиление восстановительной способности ←

$-n\bar{e}$	Fe	Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg	Au	$+n\bar{e}$
	−0,44	−0,25	−0,14	−0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,50	
	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Au^{3+}	

Усиление окислительной способности →

Ряд напряжений металлов.

Открыт рубидий по характерным линиям в длинноволновой области спектра в 1861 г. немецкими учеными Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом. Цвет этих линий определил и название элемента. По-латыни «рубидис» — «темно-красный». В 1863 г. Бунзен получил рубидий в чистом виде.

Рубидия в земной коре содержится $1{,}5\cdot10^{-2}\%$ по массе. Рубидий не принадлежит к числу редких элементов, но он очень рассеян и не имеет собственных минералов. Как примесь он входит в минералы *калия, цезия* и *лития*.

Рубидий — серебристо-белый, очень мягкий, легкий (плотность 1,52 г/см³) и легкоплавкий металл, $t_{пл}$ — всего 38,9° C, $t_{кип}=685°$ C. Наиболее характерные свойства рубидия — высокая химическая активность и низкая для металла электропроводность. Он более химически активен, чем *натрий* и *калий*. С *водой* он реагирует со взрывом, бурно взаимодействует с *кислородом* и большинством *кислот*, непосредственно соединяется со многими *неметаллами*.

Рубидий — один из немногих химических элементов, ресурсы и возможности добычи которого больше, чем нынешние потребности в нем. Применяют его (только в виде соединений) весьма ограниченно: как катализатор некоторых нефтехимических процессов и как катализатор при получении стирола и бутадиена — исходных веществ для получения синтетического каучука. Рубидий входит в состав некоторых лекарственных средств.

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Ряд напряжений *металлов*, или электрохимический ряд напряжений металлов, более точно называется рядом стандартных электродных потенциалов металлов. В нем металлы и их *ионы* расположены в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, измеренных по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят за нуль. Поэтому в данный ряд включается и *водород* как своего рода точка отсчета.

Такой ряд наиболее распространенных металлов представлен в помещенной здесь таблице (см.).

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства металлов.

Он используется при рассмотрении их общих свойств и последовательности раздела ионов при электролизе (см. *Электрохимия*). Величины стандартных электродных потенциалов дают количественную характеристику восстановительной способности металлов и окислительной способности их ионов. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность его ионов. Так, металлический *литий* — самый сильный восстановитель, а *золото* — самый слабый. И наоборот, ион *золота* Au^{3+} самый сильный окислитель, а ион лития Li^+ самый слабый (в таблице возрастание этих свойств указано стрелками).

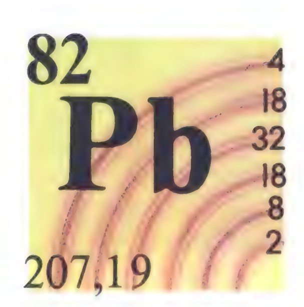
Каждый металл ряда обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из *растворов* их *солей*. Наконец, все металлы, имеющие отрицательные стандартные электродные потенциалы, вытесняют водород из разбавленных *кислот* (типа HCl или H_2SO_4) и при этом растворяются в них.

Приведенный ряд составлен применительно к водным растворам (при температуре 298° K, давлении 98066,5 Па и активности ионов 1 моль/л). Однако если изменить условия или взять другой растворитель, то последовательность расположения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов может быть иной.

С

СВИНЕЦ

Свинец (лат. Plumbum) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 82, атомная масса 207,19.



Вместе с *золотом, серебром, медью, оловом, железом* и *ртутью* свинец входит в число 7 *металлов*, известных людям с незапамятных времен. Это синевато-серый мягкий и тяжелый металл, один из важнейших цветных металлов.

Содержание свинца в земной коре $1{,}6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Самородный свинец встречается крайне редко. Он входит в состав около 80 минералов. Чаще всего свинец встречается в виде сульфида PbS. Этот хрупкий блестящий минерал серого цвета называют галенитом или свинцовым блеском.

Плавится свинец при температуре 327,4° С, а кипит — при 1725° С. Плотность его 11,34 г/см^3. Свинец — пластичный, мягкий металл: он режется ножом, царапается ногтем.

Изделия из свинца обычно тусклы, так как на воздухе он быстро покрывается тонким слоем оксида PbO. Разбавленные соляная и серная кислоты на свинец почти не действуют, но он растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах. В соединениях этот элемент обычно проявляет степени окисления +2 и +4. Более устойчивы и характерны соединения со степенью окисления +2.

Легкоплавкий, удобный в переработке, свинец широко применяется в наши дни. Свинцовые аккумуляторы, свинцовая оболочка кабеля, кислостойкая, изнутри покрытая свинцом аппаратура химических производств... Свинец хорошо поглощает рентгеновское и радиоактивное излучение, и его используют для защиты от излучения.

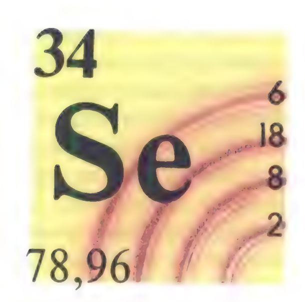
Радиоактивные семейства (см. *Радиоактивные элементы*) заканчиваются стабильными *изотопами* свинца.

Не утратили значения краски на основе соединений свинца. Свинцовые белила — это смешанная с олифой свинцовая соль, состав которой обычно выражают формулой $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Одна из самых важных красных красок — сурик Pb_3O_4. Ядовитый, но пока еще распространенный антидетонатор для моторных топлив — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Азид свинца $Pb(N_3)_2$ — одно из инициирующих взрывчатых веществ. Оксид свинца (II) PbO обязательно входит в состав шихты для варки хрусталя.

Соединения свинца, как и других тяжелых металлов, токсичны, однако некоторые из них (в соответствующих дозах) используются в качестве лекарств. Вспомните, например, о свинцовой примочке, которой пользуются при ушибах. При некоторых заболеваниях кожи врачи иногда назначают свинцовый пластырь, в котором антисептиком служит оксид свинца (IV) PbO_2.

СЕЛЕН

Селен (лат. Selenium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 34, атомная масса 78,96.



Открыт селен в 1817 г. шведскими химиками *Й. Берцелиусом* и Г. Ганом. Обнаружив, что выделенный ими новый элемент очень похож на *теллур* и сопутствует теллуру, Берцелиус назвал его селеном в честь Селены — Луны («теллурис» по-латыни означает «Земля»). Этот элемент мало распространен в природе ($5 \cdot 10^{-6}\%$ от массы земной коры). Встречается в основном в виде примеси к сульфидным минералам — природным соединениям *серы* с *металлами* (PbS, $CuFeS_2$ и др.).

Селен — серое кристаллическое вещество (плотность 4,807 г/см^3, $t_{пл} = 217°$ С, $t_{кип} = 685{,}3°$ С), по своим свойствам похожее на серу. Как и сера, сгорая, он превращается в оксид (IV) SeO_2, который при взаимодействии с водой образует сравнительно слабую селенистую кислоту H_2SeO_3, аналог сернистой. Селеновая кислота H_2SeO_4 — аналог серной кислоты. Как и сера, селен может существовать в виде разных аллотропических модификаций: есть амфорный красный селен — красно-бурый порошок, а есть кристаллический серый — наиболее устойчивая модификация (см. *Аллотропия*).

На практике селен применяется довольно широко. Серый селен обладает полупроводниковыми свойствами, причем под действием света электропроводность селена сильно возрастает, поэтому его используют в фотоэлементах и фотоэкспонометрах. Селен работает

Свойства свинца — легкоплавкость и способность точно заполнять литейную форму — определили и его применение. С середины XIV в. из свинца стали отливать пули для огнестрельного оружия. В XV в. И. Гутенберг в Германии приготовил типографский сплав сурьмы, свинца и олова, или гарт, и положил начало книгопечатанию. Этот сплав успешно применяется в полиграфии и до сих пор.

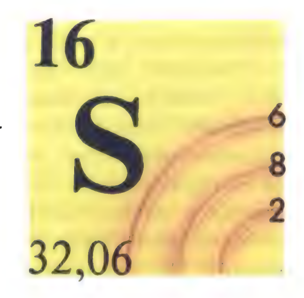
и в электрографических машинах оперативной (быстрой) полиграфии.

Селениды *цинка, кадмия* и многих других металлов обладают полупроводниковыми свойствами.

Значительна биологическая роль селена. В микроколичествах селен обнаружен в сетчатке глаз человека, животных и птиц. У отличающихся остротой зрения орлов содержание селена в сетчатке в сто раз больше, чем у человека. Селенит натрия Na_2SeO_3 применяется в микродозах при лечении животных. В больших же дозах селен и его соединения ядовиты.

СЕРА

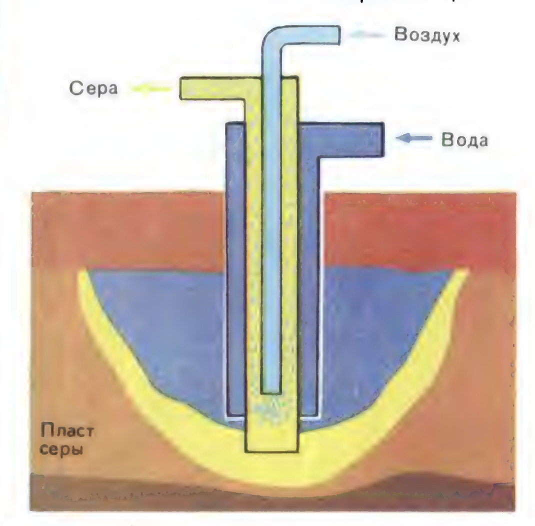
Сера (лат. Sulfur) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 16, атомная масса 32,06.



С серой человечество знакомо с глубокой древности. Серу и продукт ее горения оксид (IV) SO_2 издавна употребляли для отбеливания тканей и изготовления лекарственных средств, чернения оружия и



В вулканических газах обнаруживают сероводород H_2S и диоксид серы SO_2.



Добыча серы по методу Г. Фраша производится выплавлением ее из серных руд на месте их залегания перегретой водой через буровые скважины. В скважине помещают три трубопровода: для подачи перегретой воды (165—170° С), воздуха и транспортировки расплавленной серы на поверхность.

приготовления черного пороха. В странах древнейших цивилизаций самородная сера была достаточно распространена; сицилийские месторождения этого горючего, с резким запахом, желтого минерала разрабатывались еще древними римлянами. Русское название серы происходит от древнеиндусского «сира», означавшего «светло-желтый». Но не всегда сера — светло-желтая. Цвет ее зависит от того, в какой из аллотропических модификаций находится сера (наиболее известны ромбическая и моноклинная сера), а также от температуры. Погруженная в жидкий воздух, сера становится почти белой (см. *Аллотропия*).

Сера принадлежит к числу довольно распространенных на нашей планете химических элементов, составляя примерно 0,05% от общей массы земной коры. Встречается самородная сера, но большая часть ее запасов находится в виде соединений — сульфидов и сульфатов. Основные из них — пирит FeS_2, цинковая обманка ZnS, медный колчедан $FeCuS_2$, гипс $CaSO_4 \times \times 2H_2O$. Полагают, что большая часть земной серы сосредоточена в виде сульфидов (солей сероводородной кислоты H_2S) не в земной коре, а на глубине 1200—3000 км. Добывают самородную серу из месторождений, залегающих на небольшой глубине.

Давно известные методы добычи самородной серы — термические. Сера легкоплавка, она превращается в жидкость при температуре 112,8° С. Большинство минералов при таком нагреве остаются твердыми, и расплавленную серу легко удалить из содержащих ее горных пород. Серу получают также из оксида (IV) SO_2, образующегося при обжиге сульфидных руд металлов, и из сероводорода, входящего в состав природного газа, если доля H_2S в нем значительна.

Сера — неметалл, это элемент химически активный. Она реагирует со многими *металлами*: при комнатной температуре со щелочными, щелочноземельными, медью, серебром, ртутью, а при нагревании — с железом, алюминием, свинцом, цинком. Лишь с золотом и платиной сера не взаимодействует. Этот элемент вступает в соединения с *неметаллами* (кроме азота и иода), хотя и не так легко, как с металлами. Степень окисления серы в соединениях меняется от -2 (H_2S) до $+6$ (SO_3).

Примерно половина добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты H_2SO_4 — главного, пожалуй, соединения серы, чрезвычайно важного для *химической промышленности*. Еще 25% расходуется на получение очень важного для производства бумаги гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$. Сера необходима для получения резины — вулканизированного каучука. Каучук смешивают с серой и нагревают. После вулканизации он становится прочным и эластичным.

Сера нужна также в производстве спичек и пластмасс, тканей и различных химикатов, лекарственных средств, например сульфамидных препаратов.

Серу следует считать жизненно важным элементом. Она входит в состав *белков* и *аминокислот, ферментов* и *витаминов*.

Из неорганических соединений серы кроме серной кислоты особенно важны *оксиды* серы SO_2 и SO_3, сероводород H_2S — ядовитый зловонный газ, используемый тем не менее и в химической промышленности, и как лечебное средство (сернистые ванны), а также сульфиды, сульфиты, сульфаты и тиосульфаты.

Соединения серы необходимы во многих отраслях промышленности и широко используются. Академик А. Е. Ферсман назвал серу «двигателем химической

промышленности». Но нельзя не упомянуть и о том, что некоторые соединения этого элемента, и прежде всего газ SO_2, сильно загрязняют атмосферу. Вредна сера и в составе углеводородных топлив, куда она переходит из нефти и газа. На нефтеперерабатывающих заводах существуют цехи очистки продуктов от серы — десульфуризации.

СЕРЕБРО

Серебро (лат. Argentum) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 47, атомная масса 107,868.



Серебро — драгоценный металл, известный с глубокой древности. Серебряные самородки люди находили еще до того, как научились выплавлять *металлы* из руд. Серебро встречается на нашей планете и почти чистым, самородным, и в виде соединений (например, Ag_2S, Ag_3SbS_3 и др.). На Земле этого элемента в 20 раз больше, чем *золота*,— примерно $7 \cdot 10^{-6}$% от массы земной коры, но значительно меньше, чем *меди*. В наши дни наибольшее количество серебра получают при комплексной переработке руд *свинца* и *меди*.

Чистое серебро — блестящий металл, очень мягкий, по ковкости уступает лишь золоту. Лучше всех металлов проводит тепло и электрический ток.

Плотность серебра при 20° С 10,5 г/см³, $t_{пл}$ = =960,8° С, $t_{кип}$=2212° С.

Как и другим благородным металлам, серебру свойственна высокая химическая стойкость. Серебро не вытесняет водород из растворов обычных кислот, не изменяется на чистом и сухом воздухе, но, если в воздухе содержатся сероводород и другие летучие соединения серы, серебро темнеет. Азотная и концентрированная серная кислоты медленно реагируют с серебром, растворяя его. Соляная кислота и царская водка — смесь азотной и соляной кислот — серебро не растворяют, поскольку на поверхности металла образуется защитная пленка его хлорида AgCl.

В большинстве соединений степень окисления серебра +1; известны, однако, соединения серебра со степенью окисления +2 (например, AgO) и +3 (например, $K[AgF_4]$), а также довольно многочисленные комплексные соединения этого металла.

Из *солей* серебра наибольшее значение имеют его нитрат и бромид. Растворимый в воде нитрат $AgNO_3$ служит для получения других соединений этого элемента, а также является надежным аналитическим реактивом на *ионы галогенов*. Этой соли свойственно прижигающее и вяжущее бактерицидное действие. Бромид серебра (в меньшей степени и другие галогениды) чрезвычайно важен для фото- и кинопромышленности как важнейший компонент светочувствительной пленки.

Поскольку мировые запасы этого металла уменьшаются, серебро стараются заменить везде, где только можно. Для этого химики-технологи ищут рецептуры бессеребряных светочувствительных кинофотоматериалов. Из похожих на серебро *сплавов* на никелевой основе делают монеты, посуду и художественные изделия.

Препараты серебра обладают вяжущим и прижигающим бактерицидным действием (нитрат серебра, колларгол, протаргол).

СИЛИКАТЫ

В природе не существует более распространенных химических соединений. На силикаты приходится больше $^3/_4$ массы всей земной коры. К ним относится около 500 минералов, в том числе важнейшие, породообразующие: полевые шпаты, слюды, пироксены и др. Силикаты — это и песок, и глина, и кирпич, и стекло, и цемент, и эмаль, и тальк, и асбест, и изумруд, и топаз.

Силикаты — солеобразные вещества, содержащие соединения *кремния* с *кислородом* общего состава Si_xO_y. Их название происходит от латинского слова «силекс» — «кремень». Основу молекул силикатов составляют кремнекислородные атомные радикалы типа $[SiO_4^-]^{4-}$, имеющие форму тетраэдров. Число атомов Si и O в радикале, а следовательно, и его *валентность* могут изменяться, кроме того, в состав радикала могут входить и другие элементы: Al, B, Be, Ti, Zr, V. Силикаты, в состав анионного комплекса которых входит *алюминий*, называются алюмосиликатами. Тетраэдры способны соединяться друг с другом — полимеризоваться (см. *Полимеризация*) через общий атом кислорода, образуя непрерывные цепочки и сетки. Способ соединения тетраэдров, а значит, и химическое строение силиката зависят от их состава. По типу сочетаний кремнекислородных тетраэдров строится классификация силикатов. Они могут быть островными, кольцевыми, цепочечными, слоистыми и каркасными. В структурах силикатов установлено значительное число различных типов цепочек, лент, сеток и каркасов из тетраэдров.

Человек в своей созидательной деятельности очень часто применяет силикаты. Трудно найти отрасль хозяйства, где бы они широко не использовались. Многие силикаты входят в состав металлических руд: никелевых, литиевых, бериллиевых, алюминиевых и др. А среди нерудных полезных ископаемых силикаты преобладают. Это уже упоминавшиеся полевые шпаты, слюды, граниты, гнейсы, асбест, тальк, цеолиты, бентонитовые и огнеупорные глины. Здесь и важнейшие

Вот некоторые из наиболее известных силикатов: 1 — оливин; *2* — гранит; 3 — берилл; *4* — лабрадор; *5* — лазурит; *6* — крокидолит; *7* — шерл; *8* — натролит; *9* — везувиан; *10* — мусковит (слюда).
На правом рисунке показаны базальт (черно-зеленые шестигранные призмы); зеленый порфир, на полированной глыбе которого изображен гигантский кристалл изумруда (весом более 2 кг), найденный в прошлом веке на Урале; голубой амазонит; розовый гранит рапакиви и т. д. *Слева*: бетонные плиты.

строительные материалы, и составляющие литейных формовочных смесей, и *огнеупоры*, и теплоизоляторы, и сырье для производства *керамики*. К силикатам относятся и некоторые драгоценные и поделочные камни: изумруд, аквамарин, топаз, гранат, хризолит, турмалин и др.

В последние десятилетия большое значение приобрели искусственные, или синтетические, силикаты. В отличие от природных они могут быть однородны по составу и строению, свободны от посторонних примесей, поэтому их практическая значимость для техники и науки часто намного выше. Почти все природные силикаты можно синтезировать и, кроме того, при помощи химического синтеза получить многие новые силикаты. Сфера применения синтетических силикатов почти так же широка, как и природных. Вот некоторые из наиболее употребительных синтетических силикатов:

силикаты кальция: $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$ — основные компоненты портландцемента;

содержащий алюминий муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — компонент огнеупоров, используемых в *металлургии* и стекловарении; применяется также в производстве фарфора;

силикаты *натрия* и *калия* в виде так называемого жидкого стекла используются для получения клея, красок, замазок и мыла;

силикаты *лития* и *магния* — основа для производства термостойких керамических материалов.



Силикаты — класс наиболее распространенных минералов: и гранитная надстройка материков, и базальтовый фундамент, обнажающийся на дне океанов, и мантия Земли состоят на 3/4 из силикатных пород. На иллюстрации к этой статье изображен некий сказочный дворец из силикатов. Две модели кремнекислородного тетраэдра стоят на столе из красного родонита (это тоже силикат): одна модель — тетраэдр как геометрическое тело; другая — показывает, каким образом атомы кислорода и кремния образуют этот тетраэдр. Два или несколько тетраэдров, соединенных через атомы кислорода, образуют структурную единицу островного силиката (*слева вверху*). Если тетраэдры соединяются в бесконечную цепочку, как в первом окне, то получается цепочечный силикат. Рядом с ним — структура ленточного силиката (*справа*). В двух следующих окнах — слоистые силикаты.



СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИЙ

Синтез — получение из относительно простых веществ более сложных — играет важную роль в химии. По традиции, химические продукты, получаемые путем соединения или превращения молекул исходных компонентов, называют синтетическими, противопоставляя их природным веществам.

Мы говорим: синтетический каучук, синтетическое волокно, синтетические моющие средства, синтетическое топливо. Однако методами синтеза получены не только встречающиеся в природе вещества, но и такие, каких природа не создавала. Синтез — основа промышленной химии — *химической технологии*. Задачи в этой области настолько разнообразны, что химики и технологи уже давно специализируются на синтезе отдельных видов химической продукции.

Основной органический синтез как подотрасль *химической промышленности* охватывает производство таких крупнотоннажных органических продуктов, как *спирты, кислоты, эфиры, альдегиды* и др. Разрабатывая промышленные методы синтеза этих соединений, химики и технологи стремятся улучшить экономические показатели технологических процессов, т. е. повысить выход продукта реакции, уменьшить содержание примесей в нем, найти новые, более дешевые источники сырья.

Специалисты в области нефтехимического синтеза разрабатывают технологические процессы получения различных химических продуктов из нефтяного сырья (см. *Нефть и нефтепродукты, Нефтехимия*).

Широко развито производство синтетических полимеров (см. *Полимеры*) — *пластических масс, химических волокон*, эластомеров (см. *Каучуки и эластомеры*). Большинство из них не имеют аналогов в природе.

Синтез искусственного жидкого топлива из оксида углерода (II) и водорода или из метана приобретает все более важное значение по мере удорожания нефти.

В природе зеленые растения из углекислого газа, воды, минеральных солей и кислорода за счет энергии

ФРИДРИХ ВЁЛЕР (1800—1882)



Немецкий химик, один из создателей *органической химии*; изучал явление *изомерии*, разработал новые методы получения *химических элементов*.

Уже первые открытия Вёлера оказались необычайно важными для химии. В 1822 г. он получил производные (в том числе и серебряные соли) циановой кислоты и определил ее состав. *Ю. Либих*, который в том же году установил состав гремучей кислоты и приготовил ее серебряную соль, был уверен, что Вёлер ошибся. Серебряные соли двух разных кислот не могут иметь одинаковый состав. Тогда Вёлер провел анализ вторично. Результаты обоих анализов оказались одинаковыми. Так были получены первые неопровержимые факты наличия различных свойств у соединений одинакового состава. Эти наблюдения послужили впоследствии основой для введения в химию понятия об изомерии (см. *Изомерия*).

В 1824 г Вёлер впервые синтезировал из неорганических веществ органическое соединение и этим нанес удар по идеалистической теории «жизненной силы» и стимулировал развитие органической химии. Ученые начали проводить целенаправленный синтез органических соединений. В начале 30-х гг. XIX в. Ю. Либих создал одну из первых общих теорий органических соединений — теорию радикалов

В дальнейшем Вёлер подробно изучил состав и свойства органических соединений различных классов. кислородсодержащих веществ — хинонов, гетероциклических азотсодержащих — пуриновых оснований, *алкалоидов* группы кокаина. Эти работы имели важное значение для развития органической химии и химии природных соединений, а также медицины и фармакологии. В настоящее время хиноны являются промежуточными продуктами в синтезе красителей. Соединения пуриновой группы входят в состав биологически активных веществ (*нуклеиновых кислот*, коферментов); *алкалоиды* группы кокаина используются в медицине как лекарства

В 1840 г. Вёлер получил теллурорганическое соединение — одно из широко применяющихся сейчас в различных областях практики *элементоорганических соединений*.

Важные исследования провел Вёлер и по *неорганической химии*. В 1827 г. он разработал способ получения металлического *алюминия*, значительно более чистого, чем металл, который получил датский физик X. Эрстед двумя годами ранее. Вёлер подробно описал свойства этого элемента. В 1828 г. он первым получил металлический *бериллий*. Работы Вёлера внесли большой вклад в изучение свойств и способов получения таких элементов, как *кальций, фосфор, титан, ванадий, ниобий*.

В 1853 г. Вёлер был избран членом-корреспондентом Петербургской Академии наук.

солнечных лучей путем *фотосинтеза* создают сложнейшие органические соединения, необходимые для жизнедеятельности как самих растений, так и всех других организмов. До сих пор растительное и животное сырье остается ценнейшим источником многих веществ, используемых в пищевой промышленности, медицине, парфюмерии и т. д. Дефицит и высокая стоимость этих веществ заставляют разрабатывать методы их химического синтеза. Сначала каждый раз приходится с помощью различных методов *количественного и качественного анализа* (см. *Аналитическая химия*) устанавливать точный состав и структуру молекул этих соединений. И только после этого можно приступать к разработке способов их синтеза.

Наряду с химическим синтезом для получения сложных органических веществ используются ферментативный синтез, при котором применяются природные катализаторы — *ферменты*, и микробиологический синтез, при котором используются микроорганизмы. Методами ферментативного синтеза успешно решена задача получения глюкозы из растительного сырья. Химический синтез этого соединения слишком сложен. Кормовой белок (см. *Белки*) оказалось экономически выгоднее получать из парафинов нефти с помощью микроорганизмов (см. *Нефть и нефтепродукты*). Появилась новая отрасль промышленности на стыке химии и биологии — микробиологическая промышленность.

Для развития современной биологии и ее новейших отраслей — молекулярной биологии, биоорганической химии, генной инженерии — чрезвычайно важны последние достижения в области сверхтонкого химического и биохимического синтеза сложнейших соединений, управляющих процессами жизнедеятельности организмов. Это синтез гена (носителя наследственных признаков живого организма), других белковых структур, *гормонов*.

Растущие требования к охране окружающей среды ставят перед химиками-синтетиками новые задачи: технологии синтеза должны быть безотходными или малоотходными. Это означает, что многие существующие технологии синтеза должны быть перестроены в соответствии с экологическими требованиями (см. *Экология*).

СКАНДИЙ

Ска́ндий (лат. Scandium) — химический элемент III группы периодической системы; атомный номер 21, атомная масса 44,956.



Элемент, предсказанный *Д. И. Менделеевым* под названием «экабор», был открыт в 1879 г. шведским химиком Л. Нильсоном, который назвал элемент скандием — в честь Скандинавии. Однако Нильсон неправильно оценил свойства скандия, считая его четырехвалентным элементом. Всё поставил на свои места его соотечественник П. Клеве, который пришел к выводу, что скандий есть «экабор» Менделеева. 19 августа 1879 г. он написал русскому ученому: «Имею честь сообщить Вам, что Ваш элемент экабор выделен. Это скандий, открытый Л. Нильсоном весной этого года».

В природе скандий почти всегда входит в состав минералов, включающих *редкоземельные элементы*. Его содержание составляет примерно $2{,}2\cdot10^{-3}$% от массы земной коры. Скандий очень рассеян, поэтому чистый металлический скандий удалось получить лишь в 1937 г. Его плотность оказалась равной 3,0 г/см^3, т. е. в точности такой, какую предсказывал Д. И. Менделеев; $t_{пл}$ составляет 1539° С, $t_{кип}$ 2700° С. По своим химическим свойствам он очень похож на редкоземельные элементы. В электронной оболочке его атома впервые появляется *d*-электрон (см. *Атом*).

Скандий — легкий металл с характерным желтым отливом, который появляется при контакте металла с воздухом.

Можно сказать, что скандий — элемент будущего: пока нет областей его широкого практического применения.

Оксид скандия используют в изготовлении ферритов, люминофоров, в производстве стекла и керамики.

СОЕДИНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЕ

Сложное вещество, состоящее из химически связанных *атомов* двух или нескольких *химических элементов*. Термин «соединение» означает: разные части так связаны друг с другом, что возникло новое вещество, с иными свойствами, чем были у исходных веществ. В химическом соединении связи таковы, что уже нельзя различить свойства отдельных компонентов. Так, например, нельзя обнаружить свойства серы или меди в $CuSO_4$. Все химические и большинство физических свойств веществ зависят от строения электронных оболочек составляющих их атомов, а химическое соединение тем и отличается от физической смеси, что в нем часть *электронов* обобществлена; они образуют *химические связи* между атомами. Поэтому важным свойством химических соединений, отличающим их от механических смесей, является однородность. Состав химического соединения записывают в виде химических формул, а взаимное расположение атомов изображают при помощи структурных формул.

В настоящее время химики знают и умеют различать около 200 тыс. неорганических соединений и около 7 млн. органических. Большинство из них имеют по-

стоянный состав, хотя известно немало и так называемых нестехиометрических соединений переменного состава. Некоторые *простые вещества* тоже можно рассматривать как химические соединения, если их атомы связаны ковалентными связями (см. *Химическая связь*) в *молекулы,* как, например, кислород O_2, озон O_3, графит и алмаз (их общая формула C_n) и т. п. В этих соединениях существенное влияние на свойства вещества оказывает не только состав, но и взаимное расположение атомов, а также тип соединяющих их связей.

Химические соединения образуются либо при взаимодействии простых веществ, либо в результате превращения других соединений. Например, при реакции железа и хлора получается хлорное железо:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3,$$

оно же может образоваться при взаимодействии гидроксида трехвалентного железа с соляной кислотой:

$$2Fe(OH)_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 6H_2O.$$

В обоих случаях реакция идет с выделением теплоты (см. *Термохимия*).

Образование химических соединений всегда сопровождается выделением или поглощением энергии. Не обязательно теплоты — так, в аккумуляторах и гальванических элементах образование химических соединений сопровождается возникновением электродвижущей силы, а в ракетном двигателе большая часть энергии, выделяющейся при образовании химических соединений топлива с окислителем, превращается в механическую энергию движения ракеты.

СОЛИ

Соли — класс химических соединений, кристаллические вещества, имеющие ионную структуру. В начале XIX в. шведский химик *Й. Берцелиус* сформулировал определение солей как продуктов реакций *кислот* с *основаниями*, или соединений, полученных заменой атома водорода в кислоте металлом. В теории *электролитической диссоциации* солями называют соединения, диссоциирующие в растворе на катионы металлов или группы атомов, которые ведут себя подобно катионам металлов (положительно заряженные ионы), и анионы (отрицательно заряженные ионы) — кислотные остатки:

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^+ + SO_4^{2-}$$
$$CH_3COONH_4 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+$$

При определении типов солей исходят главным образом из содержания в них остатков кислот и оснований и состава катионов. Так, если при образовании соли из сильной кислоты и сильного основания все ионы H^+ нейтрализованы ионами OH^-, то из раствора получают среднюю соль:

$$H_2SO_4 + 2KOH \rightleftarrows K_2SO_4 + 2H_2O$$

Если нейтрализованы не все ионы H^+, образуется кислая соль:

$$H_2SO_4 + KOH \rightleftarrows KHSO_4 + H_2O$$
$$HOOC{-}COOH + KOH \rightleftarrows KOOCCOOH + H_2O$$

Основные соли кроме ионов металлов и кислотных остатков содержат гидроксильную группу OH^-:

$$HCl + Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg(OH)Cl + H_2O$$

В состав двойных солей входят катионы разных металлов, например $KAl(SO_4)_2$, а в состав смешанных солей — анионы различных кислот, например $CaCl(OCl)$. Поскольку углеводородный радикал (остаток, который получается, если отнять от молекулы углеводорода один или несколько атомов водорода) может содержать как основные, так и кислотные группы (см. *Карбоновые кислоты*), то такие вещества, например *аминокислоты*, могут образовывать внутренние соли:

$$H_2NCH_2COOH \rightleftarrows H_3N^+CH_2COO^-$$

Соли органических кислот обычно выделяют в отдельную группу, так как их физические и химические свойства во многом определяются структурой углеводородного радикала.

Многие соли хорошо растворяются в полярных растворителях (см. *Химическая связь*). За исключением солей сильных кислот и оснований, все соли подвергаются гидролизу при растворении в воде, т. е. их ионы реагируют с водой.

К солям с обычными (не сложными) катионами: Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Hg^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, Sn^{2+} и Pb^{2+} применимы простые правила растворимости в воде: все нитраты и ацетаты — соли азотной и уксусной кислот — растворимы; все хлориды, бромиды и иодиды — соли соляной, бромо- и иодоводородной кислот — растворимы, за исключением соответствующих соединений серебра, одновалентной ртути и свинца; все сульфаты — соли серной кислоты — растворимы, кроме сульфатов бария, стронция и свинца; все соли натрия, калия и аммония растворимы, исключение составляют комплексные соли $NaSb(OH)_6$, $K_3Co(NO_2)_6$, K_2PtCl_6, $(NH_4)_2PtCl_6$ и $(NH_4)_3Co(NO_2)_6$; все средние карбонаты и фосфаты — соли угольной и фосфорной кислот — не растворимы, кроме соответствующих соединений *щелочных металлов* и аммония (сложные однозарядные ионы NH_4^+); все сульфиды — соединения серы с металлами, за исключением сульфидов щелочных и *щелочноземельных металлов* и аммония, не растворимы. Растворимость солей в воде играет решающую роль в распределении многих элементов в природе.

Комплексные соли образуются при реакции солей друг с другом:

$$AgCl + 2NaCN \rightleftarrows NaAg(CN)_2 + NaCl$$

Для многих из них характерно сложное строение аниона, который содержит атом переходного металла, например: $K_4[Fe(CN)_6]$. Часто растворимость комплексных солей выше растворимости исходных простых солей. Это свойство используется для выделения ценных металлов. Так, вышеприведенная реакция применяется при выделении серебра из минерала кераргирита AgCl. Яркую окраску комплексных солей используют для обнаружения катионов многих металлов в сложных минеральных и органических веществах (см. *Колориметрия*).

Согласно *ряду напряжений металлы* в солях вытесняют друг друга:

$$CuSO_4 + Zn \rightleftarrows ZnSO_4 + Cu,$$

а более сильные кислоты вытесняют более слабые и из их солей:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightleftarrows H_2CO_3 + 2NaCl$$

Полярность ионных связей в солях различна и зависит от строения катиона и аниона (см. *Химическая связь*). Соли с сильно полярными связями плавятся при более высоких температурах, чем соли с менее полярными связями (так, температура плавления KCl +776°, а CuCl +442° C).

Изменение концентрации растворов солей при испарении водоемов приводит к образованию пластов кристаллов солей (например, каменная соль), а обменные реакции их катионов и анионов вызывают образование нерастворимых осадков — известняка ($CaCO_3$), гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) или сульфидов металлов. Человек издавна использовал залежи минеральных солей или выделял соли из *растворов*.

Электролизом (см. *Электролитическая диссоциация*) соответствующих солей получают *галогены* и ряд металлов. Широко используют соли и в качестве *удобрений* (селитры $NaNO_3$ и NH_4NO_3, различные фосфаты). Нитрит калия KNO_2 применяется для консервирования мяса, а натриевая соль салициловой кислоты

OH
COONa

как лекарство. Всякий живой организм, в том числе и организм человека, в котором соли составляют 5,5% массы тела, остро нуждается в постоянном поддержании солевого равновесия.

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

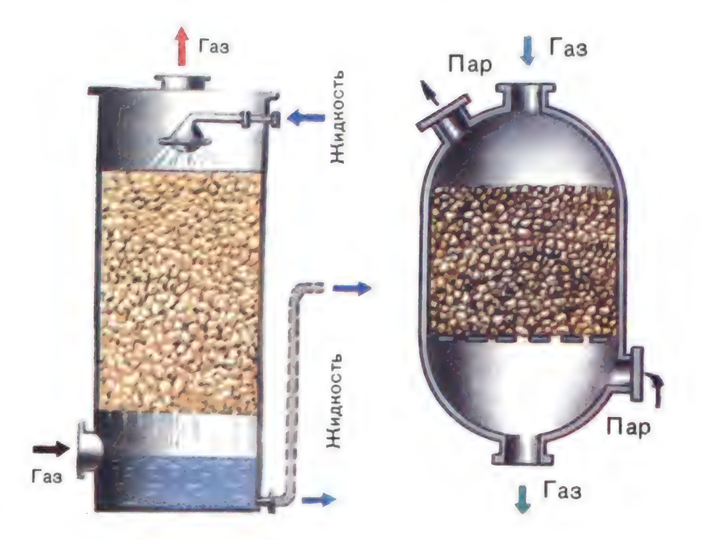
Слово «сорбция» пришло к нам из латыни. Соответствующий ему латинский глагол означает «поглощать». Сорбционные процессы — это физико-химические процессы поглощения газов и жидкостей или растворенных в жидкости веществ твердыми телами или другими жидкостями. Десорбция — обратный процесс выделения поглощенных газообразных или жидких веществ.

Различают два основных типа сорбционных процессов: абсорбцию и адсорбцию. При абсорбции поглощаемое вещество улавливается всем объемом поглотителя, при адсорбции — только поверхностью. Частный случай адсорбции — хемосорбция, когда одновременно протекают физический процесс сорбции и химическая реакция между молекулами сорбируемого вещества и сорбента (сорбирующего вещества).

Хотя используются и твердые абсорбенты, в химической промышленности чаще возникает задача поглощения газов или паров жидкими абсорбентами, причем очень часто из газовой смеси необходимо поглотить только один компонент. В аппаратах для поглощения газов — абсорберах — нужно увеличить поверхность контакта между жидкостью и газом, чтобы ускорить поглощение. Для этого можно разбить газовый поток на мельчайшие пузыри и пропускать газ через слой жидкости. Можно поступить наоборот — разбрызгать жидкость или заставить ее стекать в виде тонкой пленки по поверхности вертикально стоящих трубок навстречу поступающему по ним газу. Все эти приемы используют в промышленных абсорберах. Такие аппараты применяются, например, в производстве серной кислоты для поглощения оксида серы (VI) SO_3 концентрированной кислотой. Аппараты эти столь велики, что называются поглотительными башнями. Кислота стекает сверху по насадке, а навстречу ей поднимается газ. В газовой смеси всего 7% оксида серы (VI), но только он поглощается кислотой.

На левом рисунке дана упрощенная схема абсорбера: газовый поток пропускают через жидкий абсорбент. Непоглощенные компоненты газовой смеси удаляют из аппарата, а насыщенный абсорбент вытекает снизу по трубопроводу.

На правом рисунке — в адсорбере газовая смесь, пройдя через слой пористого адсорбента, удаляется из аппарата. После насыщения адсорбента его слой прогревается паром (подается справа) и пары извлеченных веществ отводятся на конденсацию (слева).



Адсорбенты находят широкое применение в очистке газов и жидкостей от примесей. Они бывают жидкими и твердыми (чаще твердыми). Способность удерживать на поверхности молекулы газов и жидкостей — адсорбировать их — зависит от свойств твердого тела, размеров его частиц, а также наличия на поверхности мельчайших пор и капилляров. По этим признакам и подбирают адсорбенты. Обычно их используют в виде порошков, и это понятно — суммарная поверхность у порошка намного больше, чем у крупных кусков вещества. У классических адсорбентов — активированного угля, силикагеля (пористая белая масса, по составу диоксид кремния SiO_2), цеолитов (минералов, близких к полевым шпатам) — поверхность порошка массой 1 г (удельная поверхность) составляет 500—1000 $м^2$.

Природные и синтетические адсорбенты широко используют в научных исследованиях, в медицине, в хроматографии, при получении твердых катализаторов и т. д.

Процессы хемосорбции отличаются от остальных сорбционных процессов тем, что из-за одновременного протекания реакций сорбируемое вещество претерпевает химическое изменение и его уже нельзя десорбировать, т. е. выделить в свободном виде при нагревании сорбента.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Спектральный анализ — один из самых важных физических методов исследования веществ. Предназначен для определения качественного и количественного состава вещества на основе его спектра.

Химикам издавна было известно, что соединения некоторых *химических элементов*, если их внести в пламя, окрашивают его в характерные цвета. Так, соли натрия делают пламя желтым, а соединения бора — зеленым. Окраска вещества возникает, когда оно либо излучает волны определенной длины, либо поглощает их из полного спектра падающего на него белого света. Во втором случае цвет, видимый глазом, оказывается соответствующим не этим поглощенным волнам, а другим — дополнительным, дающим при сложении с ними белый свет.

Эти закономерности, установленные еще в начале прошлого века, были обобщены в 1859—1861 гг. немецкими учеными Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном, доказавшими, что каждый химический элемент имеет свой характерный спектр. Это позволило создать разновидность элементного анализа — атомный спектральный анализ, с помощью которого можно количественно определять содержание различных элементов в навеске вещества, разлагаемого на атомы или ионы в пламени или в электрической дуге. Еще до создания количественного варианта этого метода он успешно применялся для «элементного анализа» небесных тел. Спектральный анализ уже в прошлом веке помог исследовать состав Солнца и других звезд, а также открыть некоторые элементы, в частности гелий.

При помощи спектрального анализа стало возможным отличать не только различные химические элементы, но и *изотопы* одного и того же элемента, обычно дающие неодинаковые спектры. Метод применяется для анализа изотопного состава веществ и основан на различном смещении энергетических уровней молекул с различными изотопами.

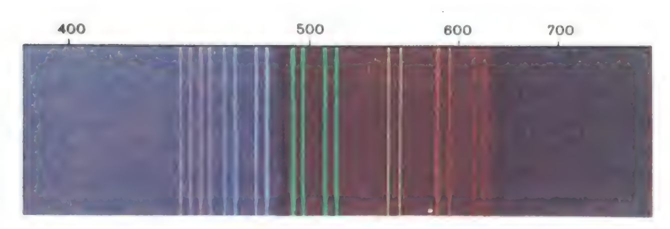
Рентгеновские лучи, названные по имени открывшего их в 1895 г. немецкого физика В. Рентгена,— одна из самых коротковолновых частей полного спектра электромагнитных волн, расположенная в нем между ультрафиолетовым светом и гамма-излучением. При поглощении рентгеновских лучей атомами возбуждаются глубинные электроны, расположенные вблизи ядра и связанные с ним особенно прочно. Испускание атомами рентгеновских лучей, наоборот, связано с переходами глубинных электронов с возбужденных энергетических уровней на обычные, стационарные.

И те и другие уровни могут обладать только строго определенными энергиями, зависящими от заряда атомного ядра. Значит, разность этих энергий, равная энергии поглощаемого (или излучаемого) кванта, тоже зависит от заряда ядра, и излучение каждого химического элемента в рентгеновской области спектра представляет собой характерный для данного элемента набор волн со строго определенными частотами колебаний.

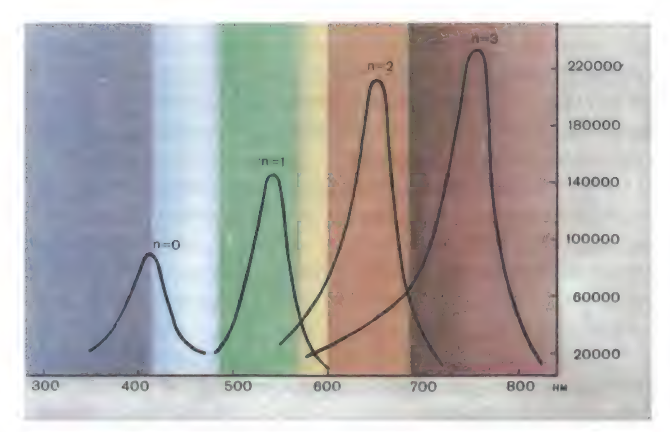
На использовании этого явления и основан рентгеноспектральный анализ — разновидность элементного анализа. Он широко применяется для анализа руд, минералов, а также сложных неорганических и *элементоорганических соединений.*

Существуют и другие виды спектроскопии, основанные не на излучении, а на поглощении веществом световых волн. Так называемые молекулярные спектры наблюдаются, как правило, при поглощении растворами веществ видимого, ультрафиолетового или инфракрасного света; разложения молекул при этом не происходит. Если видимый или ультрафиолетовый свет обычно действует на электроны, заставляя их подниматься на новые, возбужденные энергетические уровни (см. *Атом*), то инфракрасные (тепловые) лучи, несущие меньше энергии, возбуждают лишь колебания связанных между собой атомов. Поэтому информация, которую такие виды спектроскопии дают химикам, различна. Если из инфракрасного (колебательного) спектра узнают о наличии в веществе определенных групп атомов, то спектры в ультрафиолетовой (а для окрашенных веществ — и в видимой) области несут информацию о строении поглощающей свет группировки в целом.

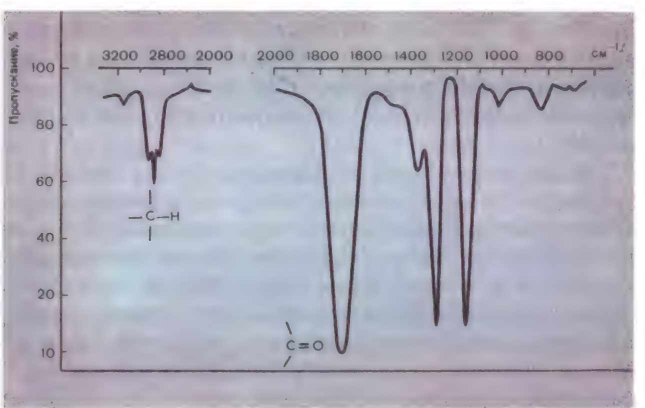
Среди органических соединений основу таких группировок, как правило, составляет система ненасыщенных связей (см. *Ненасыщенные углеводороды*).



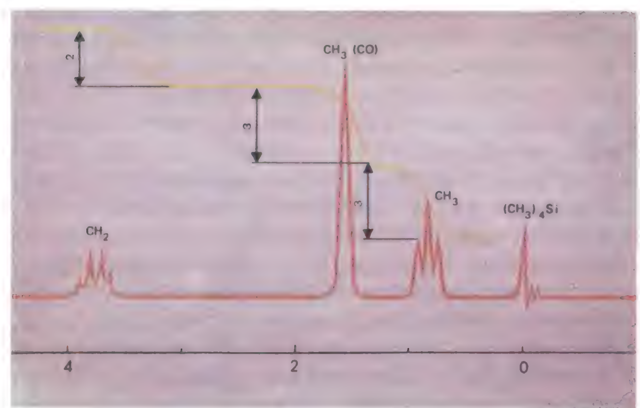
Спектр света, излучаемого атомами натрия.



Спектры поглощения света растворами сложных органических красителей, формулы которых отличаются лишь длиной цепочки сопряженных связей. Легко заметить, как резко сдвигается по мере удлинения цепочки полоса поглощения в область более длинных волн. Одновременно растет и высота волн. Первый краситель (n=0) окрашен в голубой и последний (n=3) — в коричневый цвет.



Инфракрасный (колебательный) спектр известного растворителя ацетона. Спектр подтверждает наличие в молекуле ацетона карбонильной группы >C = O (сильная полоса с волновой частотой 1705 $см^{-1}$) и связей C—H (полосы около 2900 $см^{-1}$).



Спектр ЯМР на ядрах водорода этилового эфира уксусной кислоты — этилацетата $CH_3COOCH_2CH_3$. Первый пик справа — сигнал эталонного вещества тетраметилсилана $(CH_3)_4Si$, от которого принято отсчитывать положение остальных сигналов, так называемые химические сдвиги. Спектр доказывает наличие в молекуле вещества трех разных групп атомов водорода, количества которых относятся, как 3:3:2. Это показывает ступенчатая кривая, изображенная сверху. Две из этих групп — CH_3 и CH_2 — связаны между собой, так как их сигналы расщеплены соответственно на 3 и на 4 линии. А правило расщепления таково, что число линий всегда на единицу больше числа ядер водорода в соседней группе.

Чем больше в *молекуле* двойных или тройных связей, чередующихся с простыми (иными словами, чем длиннее цепь сопряжения), тем легче возбуждаются электроны.

Методы молекулярной спектроскопии используют не только для определения строения молекул, но и для точного измерения количества известного вещества в растворе. Особенно удобны для этого спектры в ультрафиолетовой или видимой области. Полосы поглощения в этой области обычно наблюдаются при концентрации растворенного вещества порядка сотых и даже тысячных долей процента. Частным случаем такого применения спектроскопии является метод *колориметрии*, широко применяемый для измерения концентрации окрашенных соединений.

Атомы некоторых веществ способны поглощать также и радиоволны. Такая способность проявляется при помещении вещества в поле мощного постоянного магнита. Многие атомные ядра обладают собственным магнитным моментом — спином, и в магнитном поле ядра с неодинаковой ориентацией спина оказываются энергетически «неравноправными». Те, у которых направление спина совпадает с направлением наложенного магнитного поля, попадают в более выгодное положение, а другие ориентации начинают играть по отношению к ним роль «возбужденных состояний». Это не значит, что ядро, находящееся в выгодном спиновом состоянии, не может перейти в «возбужденное»; разница энергий спиновых состояний очень невелика, но все же процент ядер, находящихся в невыгодном энергетическом состоянии, сравнительно мал. И он тем меньше, чем мощнее наложенное поле. Ядра как бы колеблются между двумя энергетическими состояниями. А поскольку частота таких колебаний соответствует частоте радиоволн, то возможен и резонанс — поглощение энергии переменного электромагнитного поля с соответствующей частотой, приводящее к резкому увеличению числа ядер, находящихся в возбужденном состоянии.

На этом и основана работа спектрометров ядер-

ного магнитного резонанса (ЯМР), способных обнаруживать наличие в веществе тех атомных ядер, спин которых равен $^1/_2$: водорода ^1H, лития ^7Li, фтора ^{19}F, фосфора ^{31}P, а также изотопов углерода ^{13}C, азота ^{15}N, кислорода ^{17}O и т. д.

Чувствительность таких приборов тем выше, чем мощнее постоянный магнит. Пропорционально напряженности магнитного поля растет и резонансная частота, нужная для возбуждения ядер. Она служит мерой класса прибора. Спектрометры среднего класса работают на частоте 60—90 МГц (при записи протонных спектров); более классные — на частоте 180, 360 и даже 600 МГц.

Спектрометры высокого класса — очень точные и сложные приборы — позволяют не только обнаружить и количественно измерить содержание того или иного элемента, но и различить сигналы атомов, занимающих в молекуле химически «неравноправные» положения. А изучив так называемое спин-спиновое взаимодействие, приводящее к расщеплению сигналов на группы узких линий под влиянием магнитного поля соседних ядер, можно узнать много интересного об атомах, окружающих исследуемое ядро. ЯМР-спектроскопия позволяет получить от 70 до 100% информации, нужной, например, для того, чтобы установить строение сложного органического соединения.

Еще одна разновидность радиоспектроскопии — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — основана на том, что спином, равным $^1/_2$, обладают не только ядра, но и электроны. Спектроскопия ЭПР — лучший способ исследования частиц, обладающих неспаренными электронами,— свободных радикалов. Подобно спектрам ЯМР, спектры ЭПР дают возможность многое узнать не только о самой «сигналящей» частице, но и о природе окружающих ее атомов. Приборы спектроскопии ЭПР очень чувствительны: для записи спектра обычно бывает вполне достаточно раствора, содержащего несколько стомиллионных долей моля свободных радикалов на 1 л. А прибор с рекордной чувствительностью, недавно созданный группой советских ученых, способен зафиксировать наличие в образце всего 100 радикалов, что соответствует их концентрации примерно 10^{-18} моль/л.

СПИРТЫ

Спирты — органические вещества, производные *углеводородов*, которые содержат в молекулах гидроксильные группы OH, присоединенные к атомам *углерода*. Примеры спиртов: метиловый CH_3OH, этиловый CH_3CH_2OH, нормальный бутиловый $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, этиленгликоль

$$\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}$$

глицерин

$$\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}$$

бензиловый спирт $C_6H_5-CH_2OH$

и т. д.

В зависимости от характера углеводородного радикала спирты могут быть *алифатическими, алициклическими, ароматическими* и *гетероциклическими соединениями* (см.). По числу OH-групп в молекулах различают спирты одноатомные (алкоголи), двухатомные (гликоли), трехатомные (глицерины) и другие многоатомные спирты.

Спирты широко распространены в природе в свободном состоянии и в виде сложных *эфиров*. Так, например, воски — это эфиры высших алифатических спиртов, фенилэтиловый спирт и ментол — составные части эфирных масел, цетиловый спирт найден в пчелином воске и т. д.

Низшие одноатомные спирты — бесцветные жидкости, высшие (начиная с C_{12}) — твердые вещества. Так, спермацет, ради добычи которого ведется промысел кашалотов, содержит цетиловый спирт $C_{16}H_{33}OH$, необходимый для приготовления медицинских мазей и косметических кремов. Из пчелиного воска выделили спирты с числом атомов углерода 26 и 30. Простейшие гликоли и глицерины — вязкие жидкости. Природные *жиры* и масла представляют собой сложные *эфиры* глицерина и высших *карбоновых кислот*.

В спиртах между гидроксильными группами молекул образуются прочные *водородные связи*, поэтому спирты имеют более высокие температуры кипения, чем углеводороды с такой же молекулярной массой; они хорошо растворяют многие вещества.

В молекулах спирта кроме насыщенных могут быть и ненасыщенные связи между атомами углерода. Такую структуру имеют некоторые компоненты душистых эфирных масел. Например, главная составная часть розового масла — гераниол $C_{10}H_{17}OH$, в молекуле которого имеются две двойные связи.

Простейший спирт — метиловый CH_3OH раньше называли древесным, так как он был продуктом сухой перегонки дерева. Теперь его получают взаимодействием оксида углерода (II) CO с водородом: $CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH$.

Метиловый спирт ядовит. Этиловый спирт образуется в результате брожения сахара под действием *ферментов*. Этот процесс известен человеку более 2000 лет и лежит в основе виноделия. Технический этиловый спирт получают гидратацией этилена по реакции: $C_2H_4+H_2O \rightarrow C_2H_5OH$.

Спирты с большим числом атомов углерода в молекуле (от 3 до 20) также получают путем химического синтеза.

Спирты — важные в практическом отношении органические вещества, они используются в производстве красителей, лаков, синтетических волокон, *пластических масс*, моющих средств, лекарственных препаратов и т. д.

СПЛАВЫ

Сплавы — твердые и жидкие системы, образованные сплавлением двух или более компонентов, как правило, *металлов*. Формально к сплавам относятся вообще все системы, полученные сплавлением каких-либо веществ. Примеры неметаллических сплавов — гранит, гнейс, базальт, а также силикатные стекла, металлургические шлаки и т. д. Но наибольшее практическое значение имеют металлические сплавы, сплавы полупроводников и их соединений.

Еще в глубокой древности люди заметили, что сплавы в большинстве случаев обладают более полезными свойствами, чем составляющие их чистые металлы. У бронзы, к примеру, прочность выше, чем у составляющих ее *меди* и *олова*. *Сталь* и *чугун* прочнее технически чистого *железа*.

Свойства сплавов зависят не только от состава, но и от способов их тепловой и механической обработки: закалки, ковки и др. Вплоть до конца XIX в. поиск новых практически полезных сплавов велся методом проб и ошибок. Только на рубеже XIX—XX вв. в результате фундаментальных открытий в области *физической химии* возникло учение о закономерной зависимости между свойствами металлов и свойствами образованных из них сплавов, о влиянии на них механических, тепловых и других воздействий. Появились многочисленные диаграммы состояния, диаграммы «состав — свойство» для различных систем, как двойных, так и многокомпонентных. Основополагающие исследования сплавов и их свойств проведены П. П. Аносовым, Д. К. Черновым, *Н. С. Курнаковым*, У. Робертс-Остеном, Ф. Осмондом, *А. Ле Шателье*, Г. Тамманом, X. Розебомом, Дж. Гиббсом. Последнему принадлежит открытие наиболее общих законов химического равновесия, в частности правила *фаз*.

Диаграмма состояния описывает характер взаимодействия компонентов сплава: образование твердых растворов, химических соединений, механических смесей, наличие фазовых превращений в твердом состоянии и др. Это дает возможность предвидеть многие физические свойства будущего сплава (твердость, прочность, электропроводность и т. д.) и их изменение в зависимости от температуры и состава. В последние годы ученые для определения свойств сплавов используют методы математического моделирования систем и процессов.

Классифицируют сплавы по-разному, в зависимости от того, какие критерии считаются главными. Так, по числу компонентов сплавы делятся на двойные, тройные и многокомпонентные. Делят их и по числу фаз: однофазные (твердые растворы, *интерметаллические соединения*) и многофазные (гетерофазные). Но чаще сплавы подразделяют по элементам, составившим их основу: медные сплавы, алюминиевые, титановые, никелевые и др. Есть группы сплавов, носящие общие имена: бронзы, латуни и т. д. Иногда в названии сплава фигурируют особо ценные легирующие компоненты (добавки): бериллиевая бронза, вольфрамовая сталь и т. п.

Сплавы отечественного производства маркируют для обозначения их качественного (а иногда и количественного) состава, причем каждому важному легирующему металлу присвоена своя буква. Так, буква X в марке *стали* означает хром, С — кремний, Н — никель, В — вольфрам, Ф — ванадий, Г — марганец, Ю — алюминий, М — молибден, Т — титан, Д — медь, Б — ниобий, Р — бор.

Элементы, составляющие сплав, могут вступать в химические взаимодействия между собой, но есть и такие сплавы, которые образуются в результате чисто физических процессов. Чаще же всего происходит и то и другое. При этом возникает множество переходных, промежуточных состояний, в которых, например, наряду с растворами образуются и обособленные кристаллы отдельных металлов или их соединений. Так, сплавление железа, вольфрама и некоторых других металлов с углеродом приводит к образованию не только твердых растворов углерода в металле, но и химических соединений — *карбидов*. Причем кристаллические структуры сплавов могут быть и простыми, и очень сложными. Разнообразны в сплавах и типы межатомной связи: металлическая, ковалентная, ионная (см. *Химическая связь*).

Разнообразие состава, типов межатомной связи и кристаллических структур сплавов обусловливает значительное различие их физико-химических, электрических, магнитных, оптических, механических и других свойств. Так, например, сплав *тантала* с *вольфрамом* (8%) и *гафнием* (2%) сохраняет высокую прочность при температурах до 2000° С, а известный сплав Вуда (50% *висмута*, 25% *свинца*, по 12,5% *олова* и *кадмия*) плавится уже при 68° С.

Подавляющее большинство широко использующихся в промышленности конструкционных материалов — сплавы. При этом 95% мировой металлопродукции составляют сплавы на основе *железа* — *сталь*, *чугун*, ферросплавы.

Большинство современных сплавов используют в виде мелкозернистых поликристаллов. Получают, однако, и сплавы в виде монокристаллов, которые, как правило, имеют весьма интересные свойства, но применяются на практике, из-за сложности их получения, весьма ограниченно.

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Сродство к электрону — количество энергии, которая выделяется при образовании из нейтрального *атома* однозарядного аниона.

Между нейтральным атомом и *электроном*, удален-

ным от этого атома на расстояние, большее по сравнению с атомными размерами, действует сила притяжения. Однако это еще не означает, что всегда возможно присоединение электрона к атому. Оно происходит лишь в том случае, если у атома имеются на больших расстояниях подходящие энергетические уровни.

Поэтому далеко не все нейтральные атомы могут присоединять электрон с образованием однозарядного аниона.

Сродство к электрону не превышает 400 кДж/моль. Оно существенно меньше энергии ионизации атомов. Сродство к электрону невозможно точно определить в эксперименте. Эта величина получается из косвенных оценок. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы *галогенов*, которые, присоединяя электрон, имитируют конфигурацию *инертного газа* (F^- — неона, Cl^- — аргона и т. д.). Сродство к электрону у элементов третьего периода таблицы Менделеева, по-видимому, больше, чем у их аналогов в остальных периодах, в том числе и во втором. Так, у атома *золота* оно больше, чем у атомов *щелочных металлов* (известно соединение Cs^+Au^-) и чем у *кислорода* и *серы*. Причины этого явления пока еще не установлены.

Образованию многозарядных анионов мешает электростатическое отталкивание электрона и однозарядного аниона. Поэтому таких устойчивых анионов, как O^{2-}, N^{3-}, C^{4-}, не обнаружено.

Разливка стали.



СТАЛЬ

Сталь — деформируемый (ковкий) сплав *железа* с *углеродом* (до 2%) и другими элементами. Сталь — важнейший продукт черной металлургии (см. *Металлургия*), без которого практически не могла бы работать ни одна отрасль промышленности. Уровень производства стали может служить характеристикой общего технико-экономического уровня развития государства.

К стали как важнейшему материалу современной техники предъявляются разнообразные требования. Поэтому существует большое число марок сталей, различающихся по химическому составу, структуре и свойствам.

По химическому составу стали делятся на углеродистые и легированные. Углеродистая сталь наряду с железом и углеродом содержит некоторое количество *марганца* (0,1—1,0%), *кремния* (до 0,4%), а также вредных примесей — *серы* и *фосфора*. Для придания стали каких-либо особых свойств — механических, электрических, магнитных, коррозионной стойкости и т. д.— в нее вводят так называемые легирующие элементы, как правило, *металлы*: *хром, никель, молибден, алюминий* и др. Такие стали называют легированными.

Свойства сталей можно также изменять, применяя различные виды обработки: термическую (закалка, отжиг), химико-термическую (цементация, азотирование), термомеханическую (прокатка, ковка). При обработке стали для получения необходимой структуры используют свойство полиморфизма, присущее сталям так же, как и их основе — железу. Полиморфизм — способность кристаллической решетки менять свое строение при нагреве и охлаждении. Взаимодействие углерода с двумя модификациями (видоизменениями) железа — α и γ — приводит к образованию твердых растворов. Избыточный углерод, не растворяющийся в α-железе, образует с ним химическое соединение — цементит Fe_3C. При закалке стали образуется метастабильная фаза — мартенсит — перенасыщенный твердый раствор углерода в α-железе. Сталь при этом теряет пластичность и приобретает высокую твердость. Сочетая закалку с последующим нагревом (отпуском), можно добиться оптимального сочетания твердости и пластичности стали.

По назначению стали делятся на конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами. Конструкционные стали применяют для изготовления строительных конструкций, деталей машин и механизмов, судовых и вагонных корпусов, паровых котлов. Инструментальные стали служат для изготовления резцов, штампов и других режущих, ударно-штамповых и измерительных инструментов. К сталям с особыми свойствами относятся электротехнические, нержавеющие, кислотостойкие и др.

В современной *металлургии* сталь выплавляют в

основном из *чугуна* и стального лома. Основные виды агрегатов для ее выплавки: мартеновская печь, кислородный конвертер, электропечи. Наиболее прогрессивным в наши дни считается кислородно-конвертерный способ производства стали. В то же время развиваются новые, перспективные способы ее получения: прямое восстановление стали из руды, электролиз, электрошлаковый переплав и т. д.

При выплавке стали в сталеплавильную печь загружают чугун, добавляя к нему металлические отходы и железный лом, содержащие оксиды железа, которые служат источником кислорода. Выплавку следует вести при возможно более высоких температурах, чтобы ускорить расплавление твердых исходных материалов. При этом железо, содержащееся в чугуне, частично окисляется:

$$2Fe + O_2 = 2FeO + Q$$

Образующийся оксид железа (II) FeO, перемешиваясь с расплавом, окисляет кремний, марганец, фосфор и углерод, входящие в состав чугуна:

$$Si + 2FeO = SiO_2 + 2Fe + Q$$
$$Mn + FeO = MnO + Fe + Q$$
$$2P + 5FeO = P_2O_5 + 5Fe + Q$$
$$C + FeO = CO + Fe - Q$$

Чтобы довести до конца окислительные реакции в расплаве, добавляют так называемые раскислители — ферромарганец, ферросилиций, алюминий.

СТЕКЛО

Стекло — твердый, аморфный материал, получаемый при переохлаждении расплавленной смеси компонентов — шихты. Переход из жидкого состояния в стеклообразное обратим. При нагревании, прежде чем расплавиться, стекло, в отличие от кристаллических твердых тел, постепенно размягчается. Стеклообразное состояние — промежуточное между жидким и истинно твердым, кристаллическим — свойственно не только стеклу, но и другим материалам, в том числе *полимерам* и полупроводникам.

Открыто стекло очень давно. Достоверно известно, что еще в IV тысячелетии до н. э. в некоторых странах Востока умели выплавлять стекло. Имя его первооткрывателя, естественно, неизвестно. Популярна легенда о случайности этого открытия: о моряках, обложивших комками соды разведенный на песке костер, и о найденных на этом месте блестящих камушках-каплях, образовавшихся из сплавившихся песка и соды.

Доля истины в легенде есть. Стекло действительно варят из нескольких компонентов. Песок и сода, как правило, основные составляющие силикатных стекол, но кроме них в состав шихты входят и другие вещества. В одном из первых трудов по стеклоделию начала XVII в. упоминается об использовании в рецептурах стекол соединений *мышьяка, свинца* и еще не открытого тогда *бора*. Важную роль в установлении свойств и организации производства стекла сыграли русские ученые *М. В. Ломоносов*, Э. Г. Лаксман, С. П. Петухов, А. К. Чугунов, позже *Д. И. Менделеев*, В. Е. Тищенко, И. В. Гребенщиков, Н. Н. Качалов.

Современной промышленностью стекло производится и используется чрезвычайно широко. Стекла могут различаться по составу, областям применения, отдельным свойствам, в частности по степени прозрачности. Есть стекло оконное, посудное, лабораторное, оптическое, медицинское. Существуют термостойкие и радиационностойкие стекла, фотохромные стекла, обратимо изменяющие цвета и прозрачность в зависимости от освещения.

Но у всех стекол есть общие свойства. Внешне они однородны, тверды и довольно хрупки, почти все



В цехе завода стекловолокна в г. Махачкале Дагестанской АССР.



На Рижском электроламповом заводе.



изотропны, т. е. физические свойства стекла одинаковы по всем направлениям.

В состав шихты для современных стекол в качестве основных компонентов входят соединения (большей частью *оксиды*) *кремния, алюминия, кальция, магния, бора, свинца, железа, калия, натрия*. Чтобы придать то или иное конкретное свойство, например цвет или степень прозрачности, в стекла вводят также соеди-

С полным основанием мы можем назвать стекло окном в мир. В макромир, во Вселенную вглядываются стеклянные и зеркальные глаза телескопов. В микромир, населенный мельчайшими существами, можно заглянуть через глазок микроскопа. Перед вами — инфузория туфелька и микроскопическая водоросль. На рисунке изображен также первый в мире микроскоп, изготовленный английским естествоиспытателем Р. Гуком в 60-е гг. XVII в. Разнообразны предметы из стекла. *Слева вверху*: одно из древнейших стеклянных изделий — бусины из погребения древнеегипетской царицы Хатшепсут. *Справа, сверху вниз*: различные виды стеклянных изделий — от электрической лампочки до художественных предметов — изготовляет современная промышленность.

нения *редкоземельных элементов, кобальта, хрома, марганца.* По меньшей мере половину элементов периодической системы так или иначе используют в стеклоделии. И в этом залог разнообразия свойств стекла.

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окисления — условный заряд *атома* в соединении, вычисленный исходя из предположения, что оно состоит только из *ионов*. При определении этого понятия условно полагают, что связующие (валентные) *электроны* переходят к более электроотрицательным атомам (см. *Электроотрицательность*), а потому соединения состоят как бы из положительно и отрицательно заряженных ионов. Степень окисления может иметь нулевое, отрицательное и положительное значения, которые обычно ставятся над символом элемента сверху: $\overset{0}{Fe}$, $\overset{+1}{Na_2}\overset{-2}{O}$.

Нулевое значение степени окисления приписывается атомам элементов, находящихся в свободном состоянии, например: Cu, H_2, N_2, P_4, S_6. Отрицательное значение степени окисления имеют те атомы, в сторону которых смещается связующее электронное облако (электронная пара). У *фтора* во всех его соединениях она равна −1. Положительную степень окисления имеют атомы, отдающие валентные электроны другим атомам. Например, у *щелочных* и *щелочноземельных металлов* она соответственно равна +1 и +2. В простых ионах, подобных Cl^-, S^{2-}, K^+, Cu^{2+}, Al^{3+}, она равна заряду иона. В большинстве соединений степень окисления атомов *водорода* равна +1, но в гидридах металлов (соединениях их с водородом) — NaH, CaH_2 и других — она равна −1. Для *кислорода* характерна степень окисления −2, но, к примеру, в соединении с фтором OF_2 она будет +2, а в *перекисных соединениях* (BaO_2 и др.) −1. В некоторых случаях эта величина может быть выражена и дробным числом: для *железа* в оксиде железа (II, III) Fe_3O_4 она равна +8/3.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона. С помощью этого правила вычислим, например, степень окисления *фосфора* в ортофосфорной кислоте H_3PO_4. Обозначив ее через x и умножив степень окисления для водорода (+1) и кислорода (−2) на число их атомов в соединении, получим уравнение: $(+1)\cdot3+x+(-2)\cdot4=0$, откуда $x=+5$.
Аналогично вычисляем степень окисления *хрома* в ионе $Cr_2O_7^{2-}$: $2x+(-2)\cdot7=-2$; $x=+6$.
В соединениях MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, K_2MnO_4, $KMnO_4$ степень окисления *марганца* будет соответственно +2, +3, +4, +8/3, +6, +7.

Высшая степень окисления — это наибольшее положительное ее значение. Для большинства элементов она равна номеру группы в периодической системе и является важной количественной характеристикой элемента в его соединениях. Наименьшее значение степени окисления элемента, которое встречается в его соединениях, принято называть низшей степенью окисления; все остальные — промежуточными. Так, для *серы* высшая степень окисления равна +6, низшая −2, промежуточная +4.

Изменение степеней окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения их химических свойств с ростом порядкового номера.

Понятие степени окисления элементов используется при классификации веществ, описании их свойств, составлении формул соединений и их международных названий. Но особенно широко оно применяется при изучении *окислительно-восстановительных реакций*. Понятие «степень окисления» часто используют в *неорганической химии* вместо понятия «валентность» (см. *Валентность*).

СТЕРЕОХИМИЯ

Стереохимия — теория пространственного строения *химических соединений* и зависимости от него физических и химических свойств. Объектами изучения этой области химии служат органические вещества (см. *Органическая химия*), а из неорганических — *координационные соединения*. Стереохимия изучает также пространственную изомерию (стереоизомерию, см. *Изомерия*): соединения (изомеры), имеющие одинаковый состав молекул и одинаковое химическое строение, но отличающиеся друг от друга расположением *атомов* в пространстве. Пространственная изомерия подразделяется на два вида: оптическую и геометрическую.

Основы стереохимии заложены работами голландского химика *Я. Вант-Гоффа*. В 1874 г. он предложил тетраэдрическую модель атома *углерода*, с помощью которой смог истолковать факты стереоизомерии.

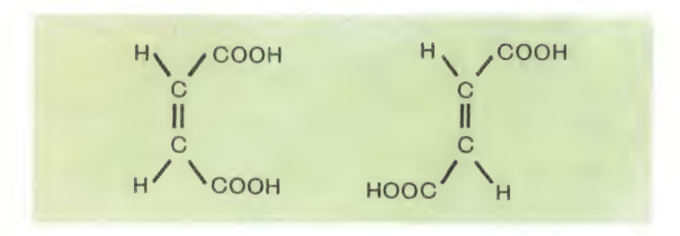
Атом углерода, по Вант-Гоффу, можно изобразить в виде тетраэдра, к вершинам которого присоединяются заместители. Если все четыре заместителя разные, то возможны два способа их расположения, представляющие как бы зеркальные отображения друг друга. Такие соединения $R_1R_2R_3R_4C$ называются о п т и ч е с к и м и изомерами. На рисунке представлена формула молочной кислоты

$$CH_3-\overset{*}{C}H(OH)-COOH$$

в которой атом углерода, связанный с четырьмя разными группами (он в формуле помечен звездочкой), находится в центре тетраэдра. Эта формула отображает пространственную конфигурацию молекул двух различных веществ, являющихся оптическими изоме-

рами молочной кислоты и различающихся между собой некоторыми физическими, а главным образом биологическими свойствами.

Геометрическая изомерия свойственна, в частности, соединениям, содержащим двойные связи (C=C, C=N и др.). Она обусловлена невозможностью свободного вращения атомов вокруг двойной связи, как, например, в молекулах малеиновой (*слева*) и фумаровой кислот:



В этих случаях заместители могут быть расположены либо по одну сторону плоскости двойной связи, либо по разные стороны.

Геометрические изомеры обычно существенно различаются по физическим свойствам (температурам кипения и плавления, растворимости, термодинамической устойчивости и др.), отличаются и некоторыми химическими свойствами.

Модели Вант-Гоффа, хотя и упрощали действительность, в основном верно передавали направление химических связей и относительное расположение атомов в пространстве (см. *Химическая связь, Химического строения теория*).

В XX в. появились новые физические методы исследования, позволившие определять длины химических связей (впервые это было сделано с помощью инфракрасного спектрального анализа для молекулы HCl в 1912 г.) и углы между связями, т. е. устанавливать абсолютное пространственное строение молекул и выражать его в принятых единицах измерения. Особенно важным оказался рентгеноструктурный анализ — метод, разработанный в первой четверти XX в.; с его помощью определено строение многих сложных соединений, существующих в кристаллическом состоянии. Электронография, нейтронография, различные методы оптической и радиоспектроскопии также применяются для стереохимических исследований.

Современная стереохимия приобрела и большое практическое значение. От пространственного строения сильно зависят, например, свойства *полимеров*, активность многих лекарственных препаратов и т. д. Методы стереохимии успешно используются для изучения таких органических соединений, как *белки* и *нуклеиновые кислоты*, являющиеся важнейшей составной частью живых организмов.

Поэтому стереохимия играет важную роль в химии и технологии полимеров, *биохимии*, медицине, фармакологии и т. д.

Одна из областей стереохимии — конформационный анализ, рассматривающий пространственную форму молекул.

СТЕХИОМЕТРИЯ

Стехиометрия (от греческих слов «стехион» — «элемент», «метрео» — «измеряю») — раздел *химии*, изучающий количественный состав веществ и количественные соотношения (масс, объемов) между реагирующими веществами. В *химической технологии* стехиометрические расчеты количественных соотношений реагирующих веществ имеют исключительную важность.

В их основе лежат законы сохранения массы веществ и энергии, постоянства состава, кратных отношений, а также газовые законы — *Гей-Люссака* (объемных отношений) и *Авогадро*. Это основные законы стехиометрии.

В результате изучения количественного состава многих веществ был установлен закон постоянства состава:

соотношение между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянно и не зависит от способа получения этого соединения.

В соответствии с законом постоянства состава элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. В химию введены понятия эквивалента и эквивалентной массы («эквивалентный» в переводе означает «равноценный»).

Эквивалентом элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, в соединениях HCl, H_2S, NH_3, CH_4 эквиваленты хлора, серы, азота, углерода соответственно равны 1 моль, $^1/_2$ моля, $^1/_3$ моля, $^1/_4$ моля.

Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой. В приведенных выше примерах эквивалентные массы хлора, серы, азота, углерода соответственно равны $35/1=35$ г/моль, $32/2=16$ г/моль, $14/3=4{,}67$ г/моль, $12/4=3$ г/моль.

Эквивалентные массы находят либо по данным анализа соединений, либо на основании результатов замещения одного элемента другим.

По закону эквивалентов вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Закон кратных отношений, установленный в 1803 г. английским химиком *Дж. Дальтоном*, гласит:

если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

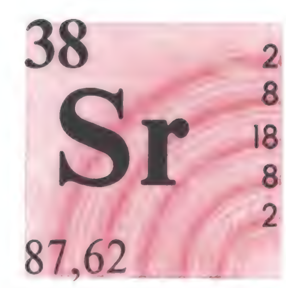
Таким образом, элементы входят в состав соединений строго определенными порциями. Например, эквивалентные массы углерода в составе диоксида (CO_2) и оксида (CO) углерода соответственно равны

3 г/моль и 6 г/моль; отношение этих масс будет равно 1 : 2.

Химические соединения переменного состава называются нестехиометрическими.

СТРОНЦИЙ

Стронций (лат. Strontium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 38, атомная масса 87,62; относится к *щелочноземельным металлам.*



Этот элемент получил свое название от имени шотландской деревни Строншиан. Недалеко от нее в 1787 г. был обнаружен минерал, из которого шотландский врач А. Кроуфорд в 1790 г. выделил неизвестную ранее «землю». Металлический стронций впервые электролитическим способом получил английский химик *Г. Дэви* в 1808 г.

Стронций не принадлежит к числу редких элементов. В земной коре его содержится $3{,}4\cdot10^{-2}\%$ от общей массы. Обычно этот элемент присутствует в минералах *кальция.* Из собственных стронциевых минералов промышленное значение имеют лишь стронцианит $SrCO_3$ и целестин $SrSO_4$.

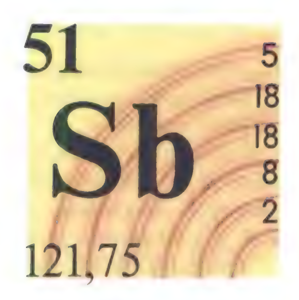
Стронций — серебристо-белый, мягкий, пластичный металл (плотность 2,63г/см^3, $t_{пл}=770°$ C, $t_{кип}=$ $=1383°$ C). Химически он очень активен, как и все щелочноземельные металлы. Степень окисления +2. Стронций непосредственно соединяется при нагревании с *галогенами, фосфором, серой, углеродом, водородом* и даже с *азотом* (при температуре выше 400° C).

На практике стронций и его соединения применяются ограниченно. Стронций используют в электровакуумных трубках — для поглощения остатков воздуха и при выплавке бронз — для удаления из металла серы, фосфора и углерода. И в том и в другом случае используется высокая химическая активность стронция. Издавна использовали соединения стронция — нитрат $Sr(NO_3)_2$, оксалат SrC_2O_4 и карбонат $SrCO_3$ — в составах для получения красных сигнальных огней. Некоторые соединения стронция входят в рецептуры стекол, глазурей и эмалей, придавая им почти зеркальный блеск, а также повышенную химическую и термическую стойкость. Карбонат стронция в наши дни применяют в производстве цветных телевизоров, галогениды используют в холодильной промышленности, медицине.

В 40-х гг. нашего века этот элемент, точнее его радиоактивный изотоп ^{90}Sr, стал печально знаменит. При испытаниях атомного оружия в атмосфере на Землю попадали радиоактивные *изотопы* различных элементов, но большинство из них быстро распадались. А у изотопа ^{90}Sr период полураспада 27,7 года. Радиоактивный стронций может накапливаться в организме, особенно в костных тканях и костном мозге — органе кроветворения, что приводит к тяжелейшему заболеванию — лейкемии. Впрочем, радиоактивный стронций применяется и в мирных целях — в установках лучевой терапии, в дефектоскопах, в препаратах для снятия статического электричества с пленок и тканей.

СУРЬМА

Сурьма (лат. Stibium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 51, атомная масса 121,75.



Сурьма — твердый металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом. Однако в XVI—XVII вв. сурьму за металл не считали, относя ее к категории «полуметаллов», поскольку известная с доисторических времен сурьма не годилась для изготовления орудий труда. Полагают, что еще за 3000 лет до н. э. из сурьмы на Востоке делали сосуды, а ее соединения использовались для приготовления красок и косметических препаратов. Даже русское слово «сурьма» происходит от турецкого «сюрме» — так называли порошок для чернения бровей.

Содержание сурьмы в земной коре $5\cdot10^{-5}\%$ по массе. Основной материал, из которого добывают сурьму,— сурьмяный блеск Sb_2S_3.

Как и многие другие простые вещества, сурьма существует в трех аллотропических модификациях (см. *Аллотропия*). Основная модификация сурьмы — кристаллическая серая, другие две модификации — аморфные — желтая и черная. Серая сурьма (температура плавления 630,5° C) настолько хрупкая, что ее кристаллы можно растолочь в порошок в фарфоровой ступке. По теплопроводности и электропроводности сурьма значительно уступает подавляющему большинству *металлов.*

Сурьму получают пирометаллургической и гидрометаллургической (см. *Металлургия*) переработкой концентратов или руды, содержащей 20—60% Sb.

В химическом отношении сурьма малоактивна. С кислородом взаимодействует при температуре выше 630° C. С азотом и водородом не реагирует. Углерод незначительно растворяется в расплавленной сурьме.



1. Впервые свойства и способы получения сурьмы были описаны в одной из алхимических книг в начале XVII в. 2. Сурьма применяется в производстве пластин для аккумуляторов. 3. Литера, изготовленная из типографского сплава гартблея. 4. Вкладыш коленчатого вала, который выполняет роль подшипника, делают из сплавов сурьмы. 5. Сплав сурьмы и свинца идет на изготовление высокопрочных труб для химической промышленности. 6. Сурьма входит в состав красителей для тканей и художественных красок (7). Сурьма необходима в производстве спичек (8), шрапнели и пуль (9). Сурьмяная бактерия (10) питается оксидом сурьмы (III).

Сурьма вступает в реакции с хлором и другими *галогенами*, а при сплавлении — с серой. Она устойчива по отношению к воде, а также к разбавленным кислотам.

Сурьма чаще всего проявляет степени окисления +3 и +5. Соответственно она образует два *оксида*: Sb_2O_3 и Sb_2O_5. У первого из них преобладают свойства основного оксида, второй — оксид кислотный. В целом химические свойства сурьмы похожи на свойства ее аналогов по группе — *мышьяка* и *фосфора*.

Сурьма входит в состав многих *сплавов*, чаще всего сплавов на основе *свинца* и *олова*. Обычно она повышает твердость сплавов. Важнейшие подшипниковые сплавы — баббиты — содержат от 4 до 15% сурьмы. В химическом машиностроении, в производстве аккумуляторов и кабеля широко применяется сплав гартблей, или твердый свинец, в составе которого от 5 до 15% сурьмы. Некоторые соединения сурьмы используют в производстве красителей, спичек, резины, полупроводниковых материалов.

Главная область использования сурьмы в наши дни — получение сплавов для отливки типографского шрифта, а также для художественного литья. Дело в том, что расплавленная сурьма при застывании расширяется и детали рисунка воспроизводятся очень четко.

СУСПЕНЗИИ

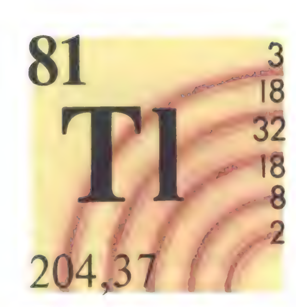
Суспензии — гетерогенные (неоднородные) системы (см. *Гетерогенные и гомогенные системы*), состоящие из твердых мелких частиц размерами от 10^{-4} см и выше, равномерно распределенных в жидкости. В литературе встречаются и другие названия этих систем: взвеси, дисперсии и т. д. При образовании твердых веществ в растворах часто получаются суспензии с размерами частиц меньше 1 мкм. Они устойчивы длительное время без всякого перемешивания. Устойчивыми могут быть и суспензии более крупных частиц, если они диспергированы (распределены) в вязкой жидкости, например, в расплавленном *полимере*. В других случаях они образуются только при энергичном перемешивании. Весенняя талая вода, несущая измельченные частицы песка и глины,— типичная суспензия.

Разнообразные суспензии используют в *химической технологии*. Их свойства зависят от размеров, формы, плотности частиц твердой *фазы*, от их способности набухать, слипаться и осаждаться на стенках труб и сосудов. Без суспензий невозможно обойтись в производстве бумаги, кирпича, бетона, пластиков, резин, керамики и в других процессах. Так, краски, используемые малярами, а также применяемые в типографиях для печатания книг, газет и журналов, являются специально стабилизированными суспензиями пигментов в связующем веществе — олифе.

Т

ТАЛЛИЙ

Таллий (лат. Thallium) — химический элемент III группы периодической таблицы Менделеева; атомный номер 81, атомная масса 204,37.



Этот элемент расположен в периодической системе между *ртутью* и *свинцом*, но он несравненно менее популярен, чем его соседи. На то есть причины: таллий — элемент рассеянный, хотя и не очень редкий (в земной коре его больше, чем золота, серебра или ртути, $-4{,}5\cdot10^{-5}\%$ по массе). И открыт он сравнительно недавно — в 1861 г. Изучая отходы сернокислотных заводов новым тогда методом *спектрального анализа*, английский ученый У. Крукс обнаружил «след» нового элемента — ярко-зеленую спектральную линию. У. Крукс произвел название открытого металла от греческого слова «таллос», что означает «зеленая ветка», так как ярко-зеленая линия в спектре по цвету напоминала молодую листву.

По физическим свойствам мягкий серебристо-белый таллий (плотность 11,85 г/см^3, $t_{пл}=303{,}6°$ С, $t_{кип}=1457°$ С) больше всего похож на *свинец*, а по химическим — сходен с *металлами* I группы периодической системы. Вступая в реакции, таллий проявляет чаще степень окисления $+1$, нежели $+3$. Гидроксид одновалентного таллия $TlOH$, подобно соединениям *калия* и *натрия*, хорошо растворяется в воде и проявляет свойства сильного основания. Таллий растворим в кислотах и не растворим в щелочах. Он активно взаимодействует с *галогенами* — хлором, бромом. Галогениды одновалентного таллия, подобно галогенидам *серебра*, не растворимы в воде и отличаются светочувствительностью. Галогениды одновалентного и трехвалентного таллия способны реагировать между собой с образованием комплексных соединений:

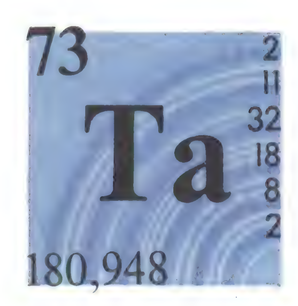
$$TlBr + TlCl_3 \rightarrow Tl^{1+}[Tl^{3+}BrCl_3]^{1-}$$

На практике таллий и его соединения применяются весьма ограниченно. *Сплавы* с *оловом* и *свинцом* используются в *химической промышленности*, а при добавлении к ним *сурьмы* получаются очень хорошие материалы для изготовления подшипников. На эти сплавы *кислоты* не действуют. Амальгама таллия (8,5% Tl), затвердевающая при $-59°$ С, используется в термометрах, жидкостных затворах и переключателях, работающих на Крайнем Севере.

Таллий и его соединения ядовиты.

ТАНТАЛ

Тантал (лат. Tantalium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 73, атомная масса 180,948.



Этот химический элемент назван по имени героя древнегреческого мифа — фригийского царя Тантала, который за жестокость был обречен на вечные муки голода, жажды и страха. Очевидно, шведский химик А. Экеберг испытал поистине «танталовы муки», пытаясь растворить открытую им в 1802 г. новую «землю» — так в те времена называли *оксиды*. Тантал оказался элементом химически стойким. Металлический тантал чистотой свыше 99,5% смогли получить лишь в 1903 г.

Тантал относится к редким элементам, содержание в земной коре $-2\cdot10^{-4}\%$ по массе. Чаще всего в минералах он встречается вместе с *ниобием*. Разделить их чрезвычайно сложно, так как они очень близки по химическим свойствам. Тантал — светло-серый тяжелый металл (плотность 16,6 г/см^3) с весьма привлекательным комплексом физико-химических свойств. Он отличается высокой теплопроводностью, тугоплавкостью ($t_{пл}=2996°$ С), малой химической активностью, а в чистом виде — и сравнительной простотой механической обработки. Тантал пластичен: из него можно делать не только листы, но и тончайшую фольгу.

Тантал сплавляется с медью, железом, никелем, алюминием, молибденом, вольфрамом. В соединениях степень окисления тантала обычно $+5$ (оксид Ta_2O_5).

Заставить тантал вступить в химическую реакцию не просто: по химической стойкости он превосходит все неблагородные металлы. Особенно стоек тантал к действию *кислот*.

Даже царская водка, растворяющая золото и платину, не действует на тантал. На него действует лишь плавиковая кислота HF, особенно при высоких температурах.

Аппаратура из тантала незаменима в *химической промышленности* — при производстве агрессивных веществ. В танталовых теплообменниках хорошо со-

четаются два таких полезнейших качества, как химическая стойкость и практически не меняющаяся в процессе эксплуатации высокая теплопроводность. Но больше всего тантала используется в *металлургии* — в составе высокопрочных, жаростойких и коррозионно-стойких сталей, в которых очень нуждается ракетная и космическая техника. В электронике он применяется для изготовления деталей радиоламп и др.

Тантал отличается уникальным для *металлов* свойством приживаться в организме, не раздражая тканей. Танталовыми скрепками соединяют кровеносные сосуды, сухожилия, костную ткань.

Тантал служит для изготовления некоторых зубоврачебных инструментов, игл для шприцев и др.

Металлический тантал в наши дни используется намного шире, чем любое из его соединений. Но и они полезны: оксид тантала, например, нужен для получения специальных стекол с высоким коэффициентом преломления световых лучей. Ta_2O_5 используют и как катализатор в производстве синтетического каучука.

ТАУТОМЕРИЯ

Таутомерия — динамическая *изомерия*, т. е. такое явление, когда вещество может существовать в виде двух или нескольких форм с разным химическим строением, претерпевающих взаимные переходы. Например, ацетоуксусный эфир (так для краткости называют этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) существует в двух таутомерных формах — кетонной и енольной:

$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_3$

Кетонная форма

$CH_3-C(OH)=CH-C(=O)-O-CH_2-CH_3$

Енольная форма

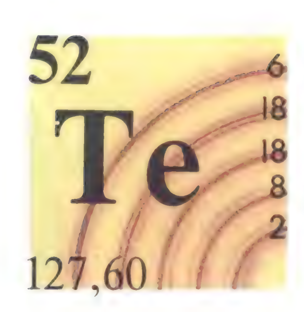
В названии енольной формы «ен» — указывает на наличие углерод-углеродной кратной связи, «ол» — гидроксильной группы.

Таутомерное превращение катализируется, т. е. ускоряется *кислотами* и *основаниями* (см. *Катализ*).

Действуя на вещество тем или иным реактивом, химик может смещать равновесие в желательную для него сторону и получать производные либо кетона, либо енола. Однако полностью разделить таутомеры в большинстве случаев чрезвычайно затруднительно.

ТЕЛЛУР

Теллур (лат. Tellurium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 52, атомная масса 127,60.



Открыт теллур в 1782 г. венгерским исследователем Ф. Мюллером фон Райхенштейном в золотоносной руде. Лишь через 16 лет немецкий химик М. Клапрот сумел доказать, что это вещество действительно новый элемент, и дал ему название «теллур» — от латинского «теллурис» — «Земля»

Теллур — элемент редкий, в земной коре его содержится всего $1 \cdot 10^{-7}\%$ по массе. Находят его в соединениях с *золотом, свинцом, серой, селеном, ртутью, висмутом*. Всего известно около 40 минералов, содержащих теллур.

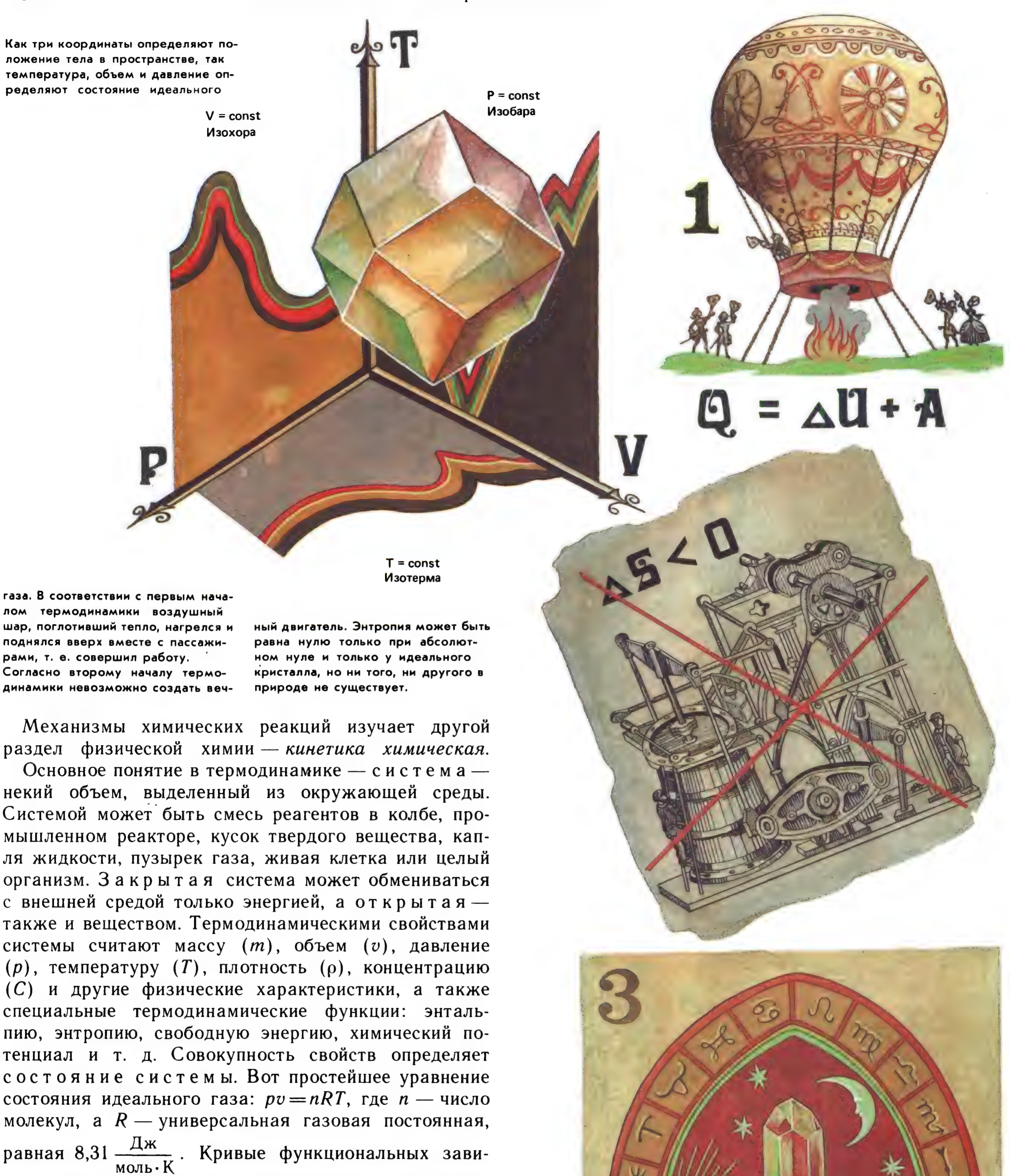
Серебристо-белый теллур (плотность 6,25 г/см^3, $t_{пл} = 450°$ C, $t_{кип} = 990°$ C) внешне похож на *сурьму*. По химическим свойствам он близок к своим аналогам по группе — *сере* и *селену*, но металлические свойства выражены у него сильнее. Степени его окисления: +2 в соединениях с *металлами* и *водородом*, +4 и +6 в соединениях с *неметаллами*.

Теллур токсичен, еще более ядовиты его соединения, особенно гидрид теллура H_2Te. Применяют теллур главным образом при легировании *свинца* и некоторых других металлов (для улучшения их механической и химической стойкости), а также в полупроводниковой технике.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКАЯ

Раздел *физической химии*, название которого происходит от греческих слов «терме» — «теплота» и «динамис» — «сила». Изучает он превращение теплоты, работы и других видов энергии, сопровождающих химические и физико-химические процессы. Химическая термодинамика как самостоятельная дисциплина сформировалась в конце XIX в.

В основе классической термодинамики лежат несколько положений, выведенных из опыта. Они сформулированы в виде **четырех начал** термодинамики, а из них математическим и логическим путем выводятся частные закономерности, позволяющие предсказать вероятное направление химических реакций и некоторые свойства веществ.



Как три координаты определяют положение тела в пространстве, так температура, объем и давление определяют состояние идеального газа. В соответствии с первым началом термодинамики воздушный шар, поглотивший тепло, нагрелся и поднялся вверх вместе с пассажирами, т. е. совершил работу. Согласно второму началу термодинамики невозможно создать вечный двигатель. Энтропия может быть равна нулю только при абсолютном нуле и только у идеального кристалла, но ни того, ни другого в природе не существует.

Механизмы химических реакций изучает другой раздел физической химии — *кинетика химическая*.

Основное понятие в термодинамике — система — некий объем, выделенный из окружающей среды. Системой может быть смесь реагентов в колбе, промышленном реакторе, кусок твердого вещества, капля жидкости, пузырек газа, живая клетка или целый организм. Закрытая система может обмениваться с внешней средой только энергией, а открытая — также и веществом. Термодинамическими свойствами системы считают массу (m), объем (v), давление (p), температуру (T), плотность (ρ), концентрацию (C) и другие физические характеристики, а также специальные термодинамические функции: энтальпию, энтропию, свободную энергию, химический потенциал и т. д. Совокупность свойств определяет состояние системы. Вот простейшее уравнение состояния идеального газа: $pv = nRT$, где n — число молекул, а R — универсальная газовая постоянная, равная $8{,}31\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$. Кривые функциональных зависимостей термодинамических свойств, полученные при $T = \text{const}$, называются изотермами, при $p = \text{const}$ — изобарами, а при $v = \text{const}$ — изохорами.

Первое начало термодинамики сформулировано в середине XIX в. в результате работ немецких ученых Ю. Р. Майера и Г. Гельмгольца и английского физика Дж. Джоуля. Оно записывается так: $Q = \Delta U +$



Любой объект материального мира является термодинамической системой. Всё, что изображено на этом рисунке: птица, вазочка с цветами и каждый цветок в отдельности, капля воды, свеча,— всё это подчиняется непреложным законам термодинамики. Песочные часы, стакан и книгу можно назвать закрытыми, все остальные предметы — открытыми системами. Они обмениваются массой с окружающей средой: вода испаряется, свеча сгорает, попугай дышит и питается. Первым объектом изучения в термодинамике были тепловые машины.

$+A$ и гласит: поглощенная закрытой системой теплота (Q) расходуется на увеличение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение ею внешней работы (A). Из первого начала вытекает постоянство теплового эффекта реакции, если она проводится при $v=\text{const}$ или $p=\text{const}$. При $p=\text{const}$ тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии (ΔH). Это термодинамическая функция: $H=U+pv$.

Второе начало термодинамики было определено немецким ученым Р. Ю. Клаузиусом и английским физиком У. Томсоном в середине XIX в. на основании изучения действия тепловых машин. Одна из его формулировок такова: невозможно создать машину, которая посредством кругового процесса будет только переносить теплоту от более холодного к более нагретому телу. Следствием этого начала является введение в термодинамику новой физической величины — энтропии (S) — меры упорядоченности молекулярного движения, характеризующей тепловое состояние тела.

Третье начало термодинамики сформулировал в 1906 г. немецкий физико-химик В. Нернст: энтропия системы при стремлении температуры к абсолютному нулю не зависит от ее параметров и постоянна. Вскоре немецкий физик М. Планк дополнил эту теорему предположением, что энтропия всех тел при температуре абсолютного нуля равна нулю.

В начале 30-х гг. в термодинамику было введено положение о термическом равновесии, которое иногда называют нулевым законом термодинамики: две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.

В термодинамических расчетах большое значение имеют термодинамические потенциалы, имеющие размерность энергии и получившие название свободных энергий: $F=U-TS$ — изохорно-изотермический потенциал — энергия Гельмгольца, $G=H-TS$ — изобарно-изотермический потенциал — Гиббсова энергия, названные так в честь предложивших их ученых Г. Гельмгольца и Дж. Гиббса. Первая функция используется в расчетах процессов, протекающих при постоянном объеме, вторая — при постоянном давлении. Критериями самопроизвольного протекания процессов будут $\Delta F<0$ или $\Delta G<0$, а критерием равновесного процесса — $\Delta G=0$, если система не совершает полезной работы (см. *Равновесие химическое*).

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия как раздел *физической химии* изучает тепловые явления при химических реакциях и физико-химических процессах (испарении, плавлении, полиморфных превращениях, растворении). Под теп-

ловым эффектом понимают теплоту процесса при двух условиях — постоянстве объема или давления и отсутствии других видов работы, кроме работы расширения; причем исходные вещества и продукты рассматриваются при одинаковой температуре. Его измеряют методами *калориметрии*. Величины тепловых эффектов выражают в килоджоулях на 1 моль исходного или полученного вещества (кДж/моль) или в килокалориях на 1 моль (ккал/моль).

Изучаемые в термохимии процессы делятся на экзотермические (идущие с выделением теплоты) и эндотермические (протекающие с поглощением теплоты). Еще недавно в термохимических уравнениях записывали тепловой эффект экзотермических процессов со знаком «плюс», а эндотермических — со знаком «минус». Сейчас принято теплоту, выделившуюся при процессе, считать отрицательной, а поглощенную — положительной, поскольку тепловой эффект равен изменению величин, характеризующих тепловое состояние системы. Для изобарного процесса, идущего при постоянном давлении, такой величиной является энтальпия (теплосодержание) системы. Выделение теплоты при реакции отвечает уменьшению энтальпии, а поглощение теплоты — ее увеличению. Для изохорного процесса, идущего при постоянном объеме, такой величиной является внутренняя энергия; при выделении теплоты она убывает, при ее поглощении — возрастает.

Численные значения изменений энтальпии ΔH, внутренней энергии ΔU и некоторых других величин приводятся в таблицах термохимических данных (см. *Термодинамика химическая*). Все данные отнесены к температуре 25° С (298,15° К) и стандартным условиям — давлению 760 мм рт. ст. и наиболее устойчивым при этих давлении и температуре агрегатным состояниям участников реакции. Из термохимических данных наиболее важны для практики величины изменения энтальпии ΔH°_{298}, так как чаще всего приходится иметь дело с изобарическими процессами. Для отдельных видов ΔH применяются особые названия: теплота образования $\Delta H_{обр}$ (тепловой эффект образования соединения из простых веществ), теплота сгорания $\Delta H_{сгор}$ (тепловой эффект при полном сгорании вещества) и др.



ГЕРМАН ИВАНОВИЧ ГЕСС (1802—1850)

Русский химик, академик Петербургской Академии наук, основатель *термохимии*.

Высшим научным достижением Гесса явилось открытие основного закона термохимии — закона постоянства сумм тепла В 1840 г., изучая тепловые эффекты реакций *нейтрализации* растворов соляной кислоты едким кали и натром, взятых в различных количествах, Гесс пришел к выводу: «Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла, независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов». В наши дни этот закон, который по существу выражает принцип сохранения энергии для химических реакций, получил название «закон Гесса».

В том же году Гесс выявил еще одну термохимическую закономерность, которой он дал название «закон термонейтральности»: при смешении растворов нейтральных солей с одинаковой температурой температура смеси не изменится. Большое значение для практического определения тепловых эффектов имело наблюдение Гесса: при взаимодействии эквивалентных количеств различных сильных кислот с сильными основаниями выделяется одинаковое количество теплоты.

Гесс понимал, что открытые им законы имеют очень важное значение для развития

Основание *термохимии* — важный, но отнюдь не единственный вклад Гесса в развитие химической науки Начиная с 1830 г в созданной по его инициативе в Петербурге новой химической лаборатории Академии наук Гесс провел исследования состава уральских руд, кавказской нефти, древесной смолы, пчелиного воска. При исследовании руд он обнаружил четыре ранее неизвестных минерала. Один из них — теллурид серебра — впоследствии был назван гесситом Гесс установил, что не все соединения, образующие кавказские нефти, одинаково взаимодействуют с серной кислотой Впоследствии было доказано, что с серной кислотой активно реагируют ароматические углеводороды. Традиции Гесса по изучению *углеводородов* кавказской нефти в дальнейшем были продолжены русскими учеными *В. В. Марковниковым* и *Н. Д. Зелинским*

Гесс внес усовершенствование и в металлургический процесс: он показал выгодность применения горячего воздушного дутья при выплавке чугуна для интенсификации производства (см. *Металлургия*).

Наряду с научной работой Гесс много времени и сил отдавал преподаванию в высших учебных заведениях Ученый написал первый оригинальный русский учебник по химии «Основания чистой химии», который с 1831 по 1849 г выдержал семь изданий

Величины тепловых эффектов пишутся в правой части термохимических уравнений. Например, уравнение реакции образования жидкой *воды* из газообразных *водорода* и *кислорода* пишут так:

$$H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = H_2O(ж) - 285{,}898 \text{ кДж/моль}$$

Образование ацетилена из графита (гр) и газообразного (г) водорода изображается уравнением:

$$2C(гр) + H_2(г) = C_2H_2(г) + 226{,}78 \text{ кДж/моль}$$

Тепловые эффекты процессов не всегда могут быть определены экспериментально. В таких случаях их вычисляют, пользуясь основным законом термохимии, открытым в 1840 г. русским химиком *Г. И. Гессом*: тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояний системы, но не от промежуточных стадий процесса. Как установили еще в начале 1780-х гг. французские ученые А. Лавуазье и П. Лаплас, теплота образования соединения равна теплоте его разложения. В свою очередь, законы Гесса и Лавуазье являются следствием *закона сохранения массы веществ и энергии.*

Закон Гесса позволяет складывать и вычитать термохимические уравнения, т. е. поступать с ними так, как с обычными уравнениями в алгебре. Например, требуется определить тепловой эффект перехода графита (гр) в алмаз (алм). Осуществить этот процесс в калориметре невозможно. Однако на основании закона Гесса прямой переход графита в алмаз и тот же переход через промежуточную стадию — образование CO_2 — должны сопровождаться одинаковым тепловым эффектом. Зная теплоты сгорания графита и алмаза, пишем уравнения:

$$C_{(гр)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} - 393{,}608 \text{ кДж/моль}$$

Вычтем второе уравнение из первого и получим тепловой эффект перехода графита в алмаз:

$$C_{(гр)} = C_{(алм)} + 1{,}896 \text{ кДж/моль}$$

Теплоты образования (и другие термохимические данные) принадлежат к важнейшим физико-химическим константам и широко применяются как в исследовательских работах, так и в различных областях техники, в частности в *химической технологии*, металлургии, теплотехнике. Тепловой эффект сгорания топлива выражают в мегаджоулях (1 МДж $= 10^6$ Дж) на 1 кг твердого или жидкого топлива и на 1 $м^3$ газообразного.

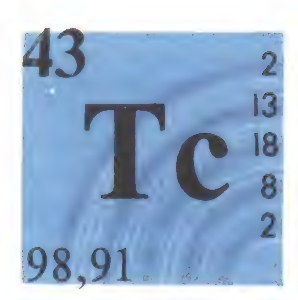
Приведем средние теплоты сгорания наиболее распространенных видов топлива:

Дрова — 10,2 МДж/кг
Каменный уголь — 28—34 МДж/кг
Мазут — 39,2 МДж/кг
Бензин — 44 МДж/кг
Природный газ — 31—38 МДж/$м^3$
Доменный газ — 3,6—4,6 МДж/$м^3$

Теплоты сгорания пищевых продуктов постоянно применяются для расчета рационов питания людей.

ТЕХНЕЦИЙ

Технеций (лат. Technecium) — искусственно синтезированный радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы; атомный номер 43, атомная масса 98,91.



Технеций — первый химический элемент, искусственно приготовленный методами ядерного синтеза. Название «технеций» происходит от греческого слова «технетос», означающего «искусственный». Долгое время клетка № 43 периодической системы пустовала, и ученые терялись в догадках, почему соответствующий элемент никак не удается обнаружить в природе. В начале 30-х гг. было доказано теоретически (см. *Изотопы*), что этот элемент не может иметь стабильных изотопов, а только радиоактивные.

Поэтому и встал вопрос о его синтезе.

13 июля 1937 г. итальянские ученые К. Перрье и Э. Сегре заявили, что из молибденовой пластинки, облученной на циклотроне ядрами дейтерия (см. *Водород*), им удалось выделить следы нового элемента. Химическую природу элемента № 43 определяли на ничтожных количествах (10^{-10} г), но этого оказалось достаточно, чтобы установить сходство технеция с *марганцем*, как это и следовало из его местоположения в периодической системе.

Технеций получают в достаточно больших количествах при делении урана в *ядерных реакторах:* из 1 кг ^{235}U образуется около 600 мг ^{99}Tc — одного из самых долгоживущих изотопов элемента № 43 с периодом полураспада $2{,}12 \cdot 10^5$ лет. Всего синтезировано около 20 изотопов технеция. Удалось обнаружить и природный технеций, образующийся при спонтанном делении *урана.* Сенсационным событием оказалось обнаружение технеция в атмосфере некоторых звезд. Это наблюдение подтвердило, что в звездах происходит процесс синтеза элементов.

Металлический технеций серебристо-серого цвета, плотность технеция 11,487 г/$см^3$, $t_{пл} = 2200 \pm 50°$ С, $t_{кип}$ около 4600° С.

По химическим свойствам технеций близок к *марганцу* и особенно к *рению*, в соединениях проявляет степени окисления от -1 до $+7$. При взаимодействии технеция или его соединений с *кислородом* образуются оксиды Tc_2O_7 и TcO_2, с *хлором* и *фтором* — галогениды TcX_6, TcX_5, TcX_4, с *серой* — сульфиды Tc_2S_7 и TcS_2. Технеций входит также в состав *координационных* и *элементоорганических соединений.* В *ряду напряжений* технеций стоит правее *водорода*;

он не реагирует с соляной кислотой, но легко растворяется в азотной и серной кислотах.

Технеций — перспективный металл в технике. Он может использоваться как катализатор, высокотемпературный и сверхпроводящий материал. Находят применение и соединения технеция. Например, растворы соли $KTcO_4$ используют как *ингибиторы коррозии*.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ

Это комплекс приемов и обязательных правил, которые нужно выполнять при обращении с химическими веществами и при любых работах в химических лабораториях.

Условия работы в лаборатории таковы, что никогда не следует забывать об осторожности. С бытовым газом, который горит в плите на кухне, следует обращаться осторожно. Электроприборы и даже электропроводка при неисправности могут дать короткое замыкание.

Множество веществ, применяемых в химической лаборатории, в большей или меньшей степени ядовиты, некоторые из них способны вызывать ожоги при попадании на кожу и в глаза. Практически все органические и многие неорганические вещества огнеопасны. Есть химические вещества, которые приятно пахнут и не вызывают ожогов, но через некоторое время после вдыхания таких паров у человека появляется аллергия или заболевание внутренних органов.

Однако без химии обойтись нельзя: она составляет одну из основ современного производства.

В химическом производстве, например, такой полимер, как поликарбонат, получают из ядовитого газа фосгена. Ядовит аммиак, но из него делают удобрения.

И с самым ядовитым, самым коварным веществом можно безопасно работать, если хорошо знать его свойства.

Когда новый сотрудник приходит в химическую лабораторию или на химический завод, его прежде всего обучают правилам безопасной работы. Если создаются новые вещества или разрабатываются новые процессы, то обязательно проводятся специальные испытания на пожароопасность, на токсичность и после этого составляются правила техники безопасности.

В химической лаборатории особенно осторожно следует работать с веществами, свойства которых незнакомы. Ничего нельзя пробовать на вкус, нюхать реагенты нужно с большой осторожностью. Начинать работу с маленькими порциями вещества. Прежде чем начать опыт, продумать до мелочей, что и как делать, какие могут быть опасности и как их избежать или нейтрализовать.

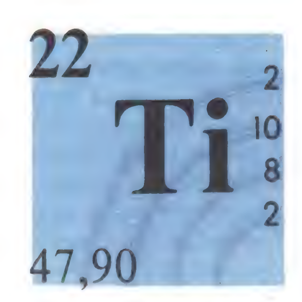
Нельзя курить в пожароопасных и взрывоопасных местах. Не следует пить из лабораторной посуды, приносить в лабораторию пищевые продукты. Нужно пользоваться специальными рукавицами, защитной маской или противогазом, когда это необходимо. Закончив опыты, тщательно вымыть руки.

Нужно уметь решительно и правильно действовать, если несчастье случилось с кем-то рядом, уметь ликвидировать начинающийся пожар.

Самое главное: работая в химической лаборатории, всегда необходимо помнить об осторожности, не торопиться, знать и соблюдать основные правила техники безопасности.

ТИТАН

Титан (лат. Titanium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 22, атомная масса 47,90.



Этот элемент в виде диоксида — белого кристаллического порошка TiO_2 — открыли в конце XVIII в. английский минеролог У. Грегор (1791) и немецкий химик М. Клапрот (1795), который и назвал новый элемент титаном. (Титаны в древнегреческой мифологии — исполины, дети бога Урана и богини Геи.) Восстановить оксид титана до металла этим ученым не удалось. Металлический титан был впервые получен лишь в 1910 г. американским ученым М. А. Хантером. Сильно загрязненный примесями, он был хрупок, непрочен, а поэтому не интересен для техники. И только в 1925 г. голландские ученые А. Ван-Аркел и И. де Бур смогли получить титан высокой чистоты.

Титан — один из самых распространенных в природе *металлов*, его содержание 0,57% от общей массы земной коры. Известно около 70 его минералов. Важнейшие минералы титана — титаномагнетиты $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, ильменит $FeTiO_3$, рутил TiO_2.

Титан — довольно активный металл. При высокой температуре он реагирует с *галогенами, кислородом, серой, азотом, углеродом*. На воздухе на поверхности металла образуется прочная защитная оксидная пленка, поэтому титан не поддается коррозии ни на воздухе, ни в морской воде, на него не действуют азотная кислота и царская водка. Титан растворяется лишь в плавиковой кислоте. Чистый титан — серебристо-белый металл, ковкий, пластичный, прочный и легкий. Он почти вдвое легче *железа* (плотность 4,5 г/см^3, $t_{пл}=1665°$ C, $t_{кип}=3227°$ C), а по прочности превосходит многие стали. В пользу ти-

тана говорит и его сравнение с *алюминием*. По прочности титан превосходит его в 6, а по твердости в 12 раз и к тому же может работать при более высокой температуре.

Титан широко используют не только в авиации, но и в других видах транспорта. Все шире жаропрочные и стойкие к агрессивным средам *сплавы* на титановой основе применяют в химическом машиностроении.

Из соединений титана практически наиболее важны диоксид TiO_2, на основе которого делают, например, титановые белила — самую лучшую белую краску, и титанат бария $BaTiO_3$ — один из лучших сегнетоэлектриков (см. *Барий*).

ТОПЛИВА

Это понятие объединяет группу горючих веществ, основу которых составляет *углерод*. Назначение топлив — получить при сжигании тепловую энергию. Но при этом все, без исключения, топлива уже служат или могут стать важным сырьем для *химической промышленности*. Понятие «топливо» — более широкое, чем понятие «горючие ископаемые». Помимо каменного и бурого угля, нефти, природного газа, торфа, горючих сланцев и природных битумов к топливам относится также и древесина.

По количеству заключенной в них энергии топлива неравноценны. Поэтому в справочниках часто встречается понятие «условное топливо» и тонна условного топлива (сокращенно — т. у. т.) принята за единицу измерения топливных ресурсов в энергетике.

Главные энергоносители нашего времени — нефть, природный газ и уголь. В конце 70-х гг. в мире ежегодно производилось количество энергии, эквивалентное 9 млрд. т. у. т. 47% этой энергии приходилось на нефть, 30% — на уголь и 17% — на газ. Остальные 6% — суммарное количество энергии из всех иных источников (другие виды топлива, энергия, полученная на гидро- и атомных электростанциях, солнечных, ветряных, приливных и других энергоустановках).

Особое место среди всех видов топлива занимает нефть. И дело не только в том, что из нефти несравненно легче, чем, например, из угля, получить жидкие топлива для автомобилей, самолетов, морских судов, тепловозов. До начала 70-х гг. добыча одной т. у. т. в виде нефти обходилась значительно дешевле, чем получение того же количества энергии из других источников. Поэтому потребности энергетики стремились удовлетворить в первую очередь за счет нефти. С каждым годом открывались новые месторождения, закладывались новые скважины. Мировая добыча нефти в конце 1970-х гг. превысила 3 млрд. т в год.

И все чаще и тревожнее звучит вопрос: а на сколько лет или десятилетий человечеству хватит нефти? Оценки специалистов неоднозначны: 20, 30, 50 лет. Впрочем, исчерпание нефтяных ресурсов в ближайшие десятилетия предсказывалось еще в XIX в. Пессимистические прогнозы не оправдались. Может быть, та же участь постигнет и нынешние?

Но в любом случае нефть становится все дороже. Новые месторождения открываются либо на больших глубинах, либо в необжитых, трудно доступных районах, а то и вообще под морским или океанским дном. Чем глубже скважины, чем протяженнее транспортные пути (в том числе трубопроводы), тем выше себестоимость нефти. И чем ближе мы подходим к границам исчерпания этого важнейшего ископаемого горючего, тем дороже оно становится. А нефтяные ресурсы планеты — и геологические, предполагаемые, и уже разведанные, реальные — намного меньше, чем угля (см. табл.).

Мировые ресурсы угля, нефти и газа (в млрд. т условного топлива)

	Геологические ресурсы	Разведанные извлекаемые запасы
Каменный уголь	7725	493
Бурый уголь	2399	144
Нефть	380	144
Природный газ	345	80

Запасы угля, как видим, огромны. С 1958 г. СССР вышел на первое место в мире по добыче угля, по разведанным запасам природного газа и торфа.

В последние годы топливная проблема обострилась в подавляющем большинстве государств. И в нашей стране предстоит не только развивать более совершенные способы добычи природного топлива, но и разрабатывать методы его рациональной химической переработки.

Нефтехимия давно стала важной отраслью перерабатывающей промышленности, второе рождение переживает в наши дни и углехимия, но сделать предстоит еще очень многое. Превращение угля в жидкие топлива, в том числе моторные,— одна из важнейших научно-технических проблем. Пути ее решения ясны. Во-первых, органическую массу угля, состоящую главным образом из углерода, нужно по меньшей мере вдвое обогатить водородом. Во-вторых, нужно удалить из угля минеральные примеси, избыток кислорода, азота и серы. И наконец в-третьих,— снизить молекулярный вес полученных углеводородов. Все три задачи принципиально разрешены. Реакции гидрирования (химического присоединения водорода к углеводородам нефти) широко используются в промышленности органического синтеза. Известны и способы обогащения угля, связывания и удаления из органической массы кислорода, серы и азота. Наконец, процессы крекинга (разложения нефтяных продуктов при высоких температурах), используемые в нефтепереработке, применимы и при химической переработке других горючих ископае-



К топливам относятся вещества, основную часть которых составляет углерод. Это уголь, горючие сланцы, газ, нефть, торф, древесина. Ядерное топливо — это вещества, ядра которых делятся под действием нейтронов, выделяя при этом энергию.

мых. Но процессы получения искусственной нефти из угля лишь начали выходить из стадии научных разработок на производство. Слишком велики затраты энергии и сырья. Агрегаты, в которых происходит ожижение угля, работают при высоких температуре и давлении. Жидкое горючее из угля обходится пока намного дороже, чем из нефти. Работы в этом важнейшем направлении использования твердого топлива продолжаются.

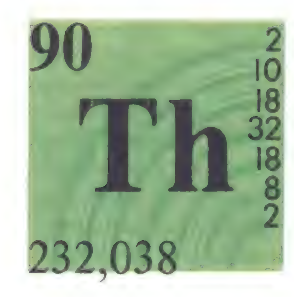
В топливно-энергетических балансах нашей страны

заметная роль отводится природному газу. Западно-Сибирская платформа — известный район добычи этого ценного топлива. Но в перспективе и природный газ вынужден будет уступить первое место углю и атомной энергетике (см. *Ядерное горючее*).

В атомной энергетике применяется понятие ядерного топлива — вещества, ядра которого делятся под действием нейтронов, выделяя при этом энергию (см. *Ядерные реакторы, Ядерные реакции*).

ТОРИЙ

Торий (лат. Thorium) — радиоактивный химический элемент; атомный номер 90, атомная масса 232,038.



Этот элемент открыл в 1828 г. шведский ученый *Й. Берцелиус* в минерале с острова Лёвен (Норвегия), а свое название элемент получил в честь древнескандинавского бога-громовержца Тора. Металлический торий удалось получить только в 1870-х гг. В 1898 г. Г. Шмидт и независимо *М. Склодовская-Кюри* обнаружили, что торий слабо радиоактивен.

Торий — весьма долгоживущий радиоактивный элемент (период полураспада ^{232}Th равен $1{,}39 \times 10^{10}$ лет), его сравнительно много на нашей планете ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$%). Основной минерал тория — монацит, в нем содержится до 10% ThO_2. В земной коре тория даже больше, чем *урана*, и поэтому элемент № 90 был обнаружен задолго до открытия радиоактивности.

Торий — светло-серый тугоплавкий металл, плотность 11,72 г/см^3, $t_{пл} = 1750°$ С, $t_{кип} = 4200°$ С. На воздухе он тускнеет, покрываясь черной защитной пленкой. Порошок и стружки тория горят в воздухе, образуя оксид ThO_2, который плавится при 3200° С и химически очень стоек. Торий в обычных условиях реагирует со *фтором*, а при нагревании — с остальными *галогенами*. Металл взаимодействует с азотной, серной и плавиковой кислотами, легко растворяется в соляной кислоте и царской водке.

Торий — важный материал атомной энергетики. Под действием *нейтронов* природный *изотоп* тория ^{232}Th превращается в ядерное горючее ^{233}U — уран-233. Торий применяют для легирования магниевых и других сплавов, используемых в ракетной технике. ThO_2 используют как огнеупорный материал, соединения тория широко применяют в составе катализаторов в органическом синтезе.

ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Так называют химические элементы, которые имеют порядковые номера больше 92, т. е. в периодической системе следуют за *ураном*. Все известные ныне трансурановые элементы были синтезированы с помощью *ядерных реакций*; все они сильно радиоактивны, периоды полураспада их *изотопов*, как правило, невелики.

Впервые пытался синтезировать трансурановые элементы знаменитый итальянский физик Э. Ферми. В 1934 г. он облучал мишень из урана *нейтронами*. Ученый рассуждал так: изотоп уран-238, захватив нейтрон, превращается в уран-239, который, испустив β^--частицу, становится изотопом первого трансуранового элемента с $Z = 93$. Ферми назвал его гесперием. В свою очередь, β^--распад гесперия приводит к образованию следующего трансурана с $Z = 94$ (аузония):

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + n \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{93}\mathrm{Hs} \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{94}\mathrm{Ao}$$

Некоторые ученые в других странах приходили к подобному выводу. Однако вскоре оказалось, что эти рассуждения ошибочны. «Трансурановые» элементы в действительности оказались осколками деления ядер урана под действием нейтронов — элементами, расположенными в середине периодической системы (например, *бария* и лантана).

Эпоха достоверного синтеза трансурановых элементов началась в 1940 г. Американские исследователи Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон получили *нептуний* ($Z = 93$). В том же году Г. Сиборг с сотрудниками синтезировали *плутоний* ($Z = 94$). Новые элементы были названы в честь планет Нептуна и Плутона, расположенных в Солнечной системе за Ураном.

В настоящее время известно 15 изотопов нептуния и столько же плутония. Их продолжительность жизни значительно меньше возраста Земли. Вот почему они не сохранились на нашей планете со времени ее образования. Изотопы последующих трансурановых элементов имеют еще меньшие периоды полураспада.

После получения первых трансуранов синтез новых успешно продолжался, и за 15 лет, начиная с 1940 г., в периодическую систему Менделеева вошли 9 новых символов искусственных элементов. В 1944—1945 гг. появились на свет америций ($Z = 95$, названный в честь Америки) и кюрий ($Z = 96$, в честь П. Кюри и *М. Склодовской-Кюри*). В 1949 г. пришла очередь берклия ($Z = 97$, по названию города Беркли в американском штате Калифорния), а годом позже был синтезирован калифорний ($Z = 98$). Элементы с порядковыми номерами 99 и 100 (эйнштейний и фермий) первоначально были обнаружены среди большого числа продуктов экспериментального термоядерного взрыва на атолле Эниветок, а позже получены в лабораториях. Наконец, в 1955 г. мир узнал

о синтезе менделевия ($Z=101$), названного в честь автора открытия периодического закона. В седьмом периоде таблицы Менделеева выстроились в ряд символы: Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md...

Все эти трансурановые элементы были получены благодаря применению легких бомбардирующих частиц: *нейтронов, протонов*, дейтронов (ядер тяжелого изотопа *водорода*) или альфа-частиц. В качестве мишеней использовались элементы, заряды ядер атомов которых были на 1 или на 2 меньше, чем у элемента — продукта синтеза. Например, плутоний-239 получался в результате ядерной реакции: $^{238}U(n,\gamma)\,^{239}U \xrightarrow{\beta-} Np \xrightarrow{\beta-} Pu$, а калифорний-245 таким путем: $^{242}_{96}Cm\ (\alpha,n)\ ^{245}_{92}Cf$.

По мере продвижения в область все больших значений Z трудности синтезов заметно возрастали. Периоды полураспада получаемых изотопов становились все меньше, а работа с сильно радиоактивными препаратами — все опаснее. Количества тяжелых трансурановых элементов, с которыми приходилось работать исследователям, измерялись в лучшем случае микрограммами. Вот интересный факт: мишень из эйнштейния, использовавшаяся для синтеза менделевия, содержала всего... 10^9 атомов элемента № 99. Поэтому темпы синтеза последующих трансурановых элементов резко замедлились. Использование легких бомбардирующих частиц стало бесполезным, так как не удавалось накопить сколько-либо заметного количества, скажем, элементов с $Z=100$ и 101 для использования их в качестве мишеней.

Дальнейшее освоение трансуранового «материка» требовало разработки новых идей и новых методов синтеза. Для искусственного получения элементов с трехзначными порядковыми номерами ученые стали использовать ускоренные многозарядные *ионы* легких элементов периодической системы, например бора, неона, углерода, азота, кислорода, аргона. Сначала было необходимо лишить их атомы как можно большего числа электронов, а затем на мощных ускорителях разогнать образовавшиеся ионы до высоких энергий. Тем самым отпадала сложность в выборе мишеней. В качестве последних теперь можно было использовать легко доступные элементы, например уран, плутоний, америций или кюрий. Вот по какой ядерной реакции был синтезирован академиком Г. Н. Флеровым с сотрудниками элемент курчатовий ($Z=104$), названный в честь выдающегося советского физика И. В. Курчатова: $^{242}Pu(^{22}_{10}Ne,4n)\,^{260}Ku$. Если синтез трансурановых элементов с $Z=93$—101 был в основном осуществлен американскими физиками во главе с Г. Сиборгом, то в области элементов «второй сотни» лидерство перешло к советским ученым из Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне.

Но здесь творцов новых элементов подстерегали несравненно бóльшие трудности. Приходилось работать буквально с единичными атомами, получавшимися в результате ядерных реакций. Притом эти атомы распадаются в результате спонтанного деления — основного вида радиоактивного распада у тяжелых трансурановых элементов. Периоды полураспада измеряются долями секунды (например, у изотопа $^{261}107\,T^1/_2=0{,}015$ с).

В периодической системе элементов (см. цветную вклейку) в скобках помещен символ No для элементов с $Z=102$. Его название — нобелий — было предложено учеными из Нобелевского института в Стокгольме, сообщение которых о синтезе этого элемента в 1957 г. не подтвердилось. Достоверный синтез 102-го элемента осуществили советские физики, предложившие название «жолиотий» (в честь Ф. Жолио-Кюри). Элемент с $Z=103$ назван лоуренсием (Lr) — в честь изобретателя циклотрона Э. Лоуренса, а элемент с $Z=105$ — нильсборием (Ns) — в честь датского физика Нильса Бора. Оба этих элемента также достоверно впервые были получены в Дубне. Однако американские ученые предлагают для 105-го элемента название «ганий» (в честь немецкого радиохимика О. Гана, одного из первооткрывателей явления деления ядер урана). Для элементов с $Z=106$, 107, 108, 109 и 110 пока не предложено названий. Эти элементы синтезированы принципиально новым методом: например, в случае синтезов 106-го и 107-го в качестве мишеней были стабильные элементы *свинец* и *висмут*, а бомбардирующими «снарядами» — многозарядные ионы *хрома*:

$$^{207}_{82}Pb(^{54}_{24}Cr,\ 2n)^{259}106 \text{ и } ^{209}_{83}Bi(^{54}_{24}Cr,\ 2n)^{261}107.$$

Каков же предел искусственного получения трансурановых элементов? Этот вопрос пока так и не имеет ответа. В середине 60-х гг. теоретики выдвинули предположение, что некоторые сверхтяжелые элементы, в атомных ядрах которых содержится определенное число протонов (114, 126, 164) или нейтронов (184, 196), могут иметь очень большие периоды полураспада по отношению к спонтанному делению. Эта гипотеза об «островках относительной стабильности» неизвестных элементов вызвала к жизни попытки их синтеза и даже обнаружения в природных объектах. Но многочисленные эксперименты так и не привели к успеху. Вот пример ядерной реакции, посредством которой пытались синтезировать элемент с $Z=114$: $^{242}_{96}Cm(^{40}_{18}Ar,\ 4n)\,^{284}114$.

Осуществление синтеза большого числа трансурановых элементов открыло для химиков обширную область исследований. Можно сказать, что возникла новая химическая дисциплина — химия трансурановых элементов. Их свойства оказались неожиданными и своеобразными (см. *Актиноиды*), они заметно отличаются от свойств соответствующих элементов шестого периода.

Многие трансурановые элементы находят практическое применение. Наиболее важным является изотоп плутония-239 — как эффективное *ядерное горючее*. Отдельные изотопы нептуния, плутония, америция и кюрия применяются в качестве так называемых изотопных источников тока.

У, Ф

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды — вещества, молекулы которых состоят из атомов *углерода* и *водорода*. Углеводороды и их разнообразные производные называются органическими соединениями (см. *Органическая химия*).

Углеводороды разделяют: на алканы, или *насыщенные углеводороды*, общая формула этих веществ C_nH_{2n+2}; алкены, или олефины, общая формула C_nH_{2n}; алкины, или ацетиленовые углеводороды, общая формула C_nH_{2n-2}; алкадиены, общая формула C_nH_{2n-2} (см. *Ненасыщенные углеводороды*). Все эти и другие подобные углеводороды, в основе молекул которых лежит углеродная цепь атомов, называются *алифатическими соединениями*.

К углеводородам относят и циклоалканы (общая формула C_nH_{2n}), и их непредельные производные. Молекулы таких соединений включают в себя замкнутые циклы атомов углерода. Эти вещества называются также *алициклическими соединениями*.

Особый класс углеводородов составляют *бензол* и его производные (общая формула C_nH_{2n-6}), исторически получившие название *ароматических соединений*.

Углеводороды составляют гомологические ряды (см. *Гомология*), т. е. совокупности веществ, близких по своим химическим свойствам и строению, в которых каждый последующий член отличается от предыдущего на звено CH_2 (гомологическая разность).

В химическом отношении отдельные классы углеводородов могут существенно отличаться друг от друга. Так, алканы, склонные только к реакциям радикального *замещения*, далеки от алкенов и алкинов, для которых особенно характерны реакции *присоединения*.

Углеводороды распространены в природе, главным образом, как основные компоненты нефти и горючего газа. Они успешно используются в промышленности и быту.

УГЛЕВОДЫ

Углеводы — большая группа органических соединений природного происхождения. Они входят в состав всех живых организмов. Название «углеводы» предложено в 1844 г. как общее для всех органических соединений, состав которых выражается формулой $C_m(H_2O)_n$. Отсюда и термин, корни которого следует искать в словах «углерод» и «вода». Однако химически этот термин не совсем верен; в наше время известно множество углеводов, в которых соотношение кислорода и водорода совсем не такое, как в воде, например известный углевод дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$. И наоборот, у некоторых веществ, не имеющих никакого отношения к углеводам, соотношение кислорода и водорода точно такое же, как в воде: уксусная кислота — $C_2H_4O_2$, молочная кислота — $C_3H_6O_3$ и т. д. Известны углеводы, в состав которых наряду с *углеродом, водородом* и *кислородом* входят также *азот* или *сера*. Не удивительно, что еще в 1927 г. Международная комиссия по реформе *химической номенклатуры* предложила употреблять вместо этого термина другие — «глюциды» или «глициды», показывая тем самым, что это вещества, подобные глюкозе. Но термин «углеводы» до сих пор широко применяют и в химии, и в медицине.

ОПЫТЫ С УГЛЕВОДАМИ

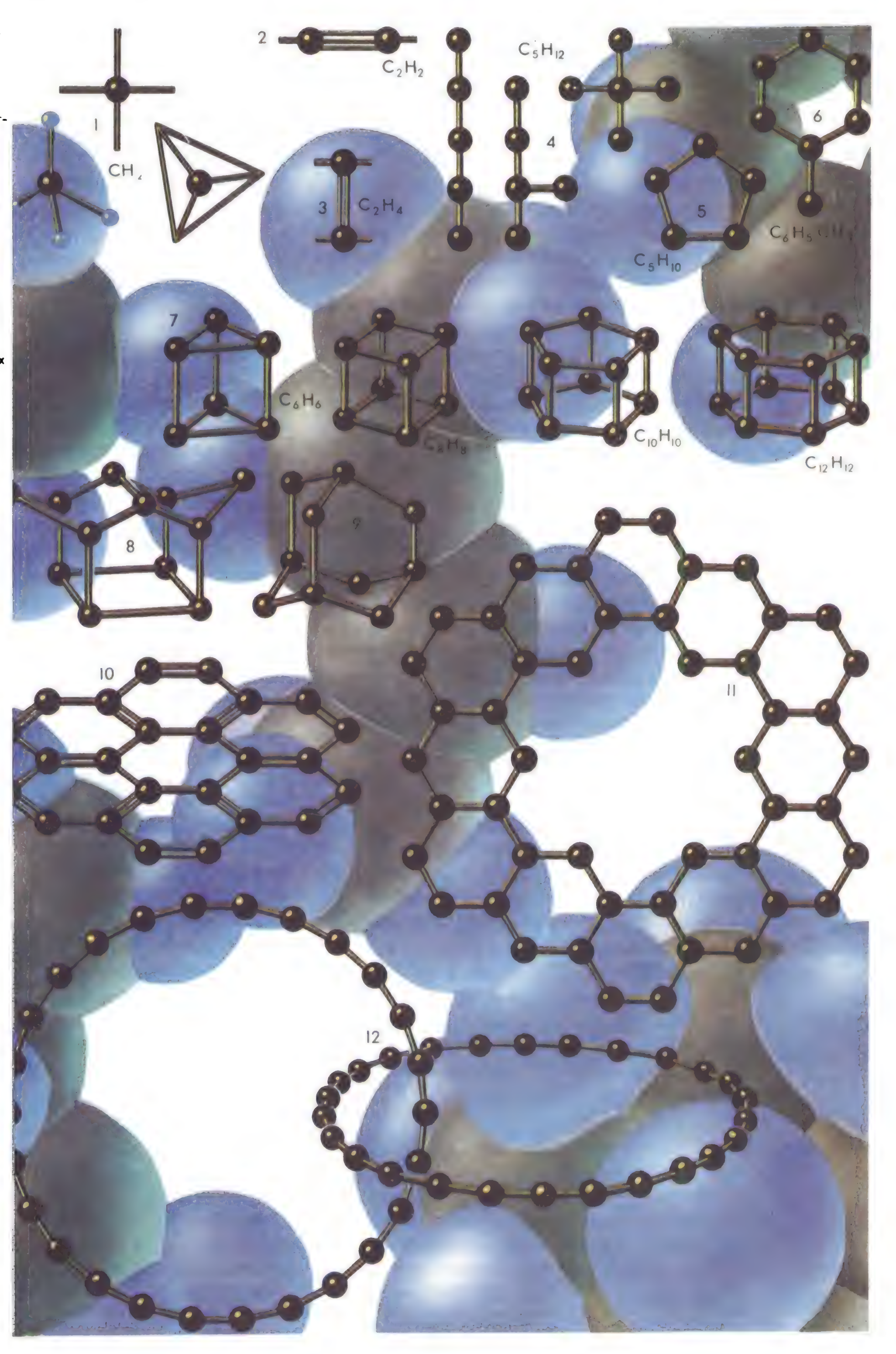


Есть очень чувствительная реакция на углеводы — так называемая цветная реакция Молиша. К тому же она очень красива...

В пробирку налейте примерно 1 мл воды и бросьте несколько крупинок сахара или кусочек фильтровальной бумаги (клетчатки) Добавьте 2—3 капли спиртового раствора резорцина или тимола (они продаются в аптеке). Наклонив пробирку, осторожно налейте по стенке 1—2 мл концентрированной серной кислоты и закрепите пробирку вертикально Тяжелая кислота опустится на дно, а на границе ее с водой появится яркое розовое или фиолетовое кольцо. Имейте в виду: реакция Молиша чрезвычайно чувствительна, ее могут вызвать малейшие примеси углеводов, даже пыль на стенках пробирки. Поэтому посуду перед опытом надо очень тщательно мыть, желательно — дистиллированной водой.

Теперь из обычного сахара, а точнее — сахарозы, получим смесь двух моносахаридов — глюкозы и фруктозы. (Эту смесь — инвертный сахар — часто используют в пищевой промышленности, потому что она очень слабо кристаллизуется, а значит, варенья и сиропы не «засахариваются» при хранении.) В пробирку или стакан налейте 10—20 мл не очень сладкого сахарного раствора, добавьте несколько капель разбавленной соляной кислоты и нагревайте на кипящей водяной бане минут 10—15. Кислоту нейтрализуйте карбонатом магния Когда перестанут выделяться пузырьки газа, проверьте индикатором, полностью ли нейтрализована кислота, и попробуйте отстоявшуюся жидкость на вкус, если потребуется. Это и есть инвертный сахар. Пчелиный мед, кстати, на три четверти состоит из тех же углеводов — глюкозы и фруктозы.

Углеводороды: *1* — простейший насыщенный углеводород метан CH_4; *2* — в молекуле ацетилена C_2H_2 атомы углерода соединены тройной связью; *3* — молекула этилена C_2H_4; *4* — пентан C_5H_{12} существует в трех формах, все они показаны на рисунке; *5* — циклопентан; *6* — молекула толуола $C_6H_5CH_3$, одного из самых простых ароматических соединений; *7* — у призманов молекулы построены в виде трех-, четырех-, пяти- или шестигранной призмы; кубан — один из призманов; *8* — твистан; *9* — адамантан; *10* — плоская молекула кекулена и *11* — коронена; *12* — так построена молекула катенанов. На рисунке не показаны атомы водорода, даны лишь углеродные остовы различных углеводородных молекул.



Углеводы — чрезвычайно обширная группа природных соединений, тем не менее все их многообразие довольно легко классифицируется, если в основу классификации положить способность этих веществ к *гидролизу* — расщеплению водой на более простые углеводы. К простейшим углеводам, моносахаридам (простым сахарам) относятся глюкоза и фруктоза. Они не подвержены гидролизу. Олигосахариды (от греческого «олигос» — «немногочисленный») — дисахариды: сахароза, лактоза и др.; трисахариды и

т. д. — гидролизуются с образованием моносахаридов. Целлюлоза, крахмал — это полисахариды («поли» означает «много»). По своим физическим свойствам эти вещества не похожи на сахара, но полисахариды гидролизуются с образованием сотен и тысяч молекул моносахаридов.

Углеводы чрезвычайно важны для жизнедеятельности: при их окислении выделяется необходимая организму энергия. Кроме того, они участвуют в построении сложных *белков, ферментов, гормонов*. К углеводам относятся и такие жизненно необходимые вещества, как гепарин, витамины C и B_{15}, а также известный антибиотик стрептомицин.

Превращения углеводов лежат в основе технологических процессов: брожения, химической переработки древесины, изготовления тканей и бумаги из природного, растительного сырья.

Все больший интерес проявляется к искусственным полимерам на углеводной основе, в частности к *полимерам* на основе крахмала. Например, моющие средства на основе крахмала, в отличие от синтетических, легко разлагаются микроорганизмами и вливаются в естественный круговорот веществ, не загрязняя землю и водоемы. В недалеком будущем «сахарохимия» станет, по-видимому, важной частью полимерной химии. Впрочем, углевод (полисахарид) целлюлозу и сейчас используют в бóльших масштабах, чем любой искусственный полимер. Вискозный шелк, ацетатный шелк, целлулоид, бездымный порох — все это производные целлюлозы. На очереди — широкое использование в народном хозяйстве еще одного полисахарида — хитина, строение молекул которого близко к молекулам целлюлозы. Хитин — основной материал панцирей ракообразных,

ПЬЕР ЭЖЕН МАРСЕЛЕН БЕРТЛÓ (1827—1907)



Французский ученый, академик Парижской Академии наук, крупный политический и общественный деятель. Он провел классические синтезы *углеводородов*, внес значительный вклад в развитие *термохимии, химической термодинамики, кинетики химической*.

Знаменитый русский естествоиспытатель К. А. Тимирязев назвал Бертло «Лавуазье XIX столетия» Как и *А. Л. Лавуазье*, Бертло известен работами в различных областях знаний: физике и химии, философии и археологии, истории науки и физиологии... Будучи профессором наиболее известного института Франции — Коллеж де Франс и министром народного просвещения, он многое сделал для улучшения преподавания естественных наук. По различным областям знаний им было написано около 2500 работ. Бертло был избран членом почти всех академий и научных обществ мира (в 1876 г.— иностранным членом-корреспондентом Петербургской Академии наук).

В середине 1850-х гг. он изучил состав и свойства органических соединений различных классов: глицерина, метилового спирта, бензола, нафталина, ацетилена, этилена и многих других веществ — и разработал методы их синтеза. Нагревая в запаянных трубках глицерин с насыщенными кислотами (стеариновой, пальмитиновой и др.), он получил сложные *эфиры* глицерина. Проанализировав состав и свойства этих веществ, Бертло доказал в середине 50-х гг., что они являются основой животных и растительных *жиров* Это открытие вслед за работами *Ф. Вёлера* и других химиков-органиков нанесло окончательный удар по представлениям приверженцев идеалистической теории «жизненной силы». Они считали, что основные вещества (*белки, жиры, углеводы*), из которых состоят живые организмы, невозможно получить в лаборатории. На основании исследований химиков-органиков впоследствии была создана промышленность пищевых жиров.

В течение 50 лет, начиная с 1851 г., Бертло исследовал *углеводороды*. Он получил ацетилен из углерода и водорода в электрической дуге, синтезировал из ацетилена бензол, нафталин и более сложные *ароматические соединения*, а также предельные и непредельные алифатические углеводороды и их кислород- и азотсодержащие производные.

Научная деятельность Бертло сыграла большую роль в развитии *термохимии, термодинамики, химической кинетики*. Ученый ввел понятия об экзотермических и эндотермических реакциях, одним из первых исследовал уравнение скорости реакции, проанализировал условия равновесия важных для практики реакций *этерификации* и омыления.

Во время франко-прусской войны в 1870 г. Бертло занимался исследованиями взрывчатых веществ. Он изучил закономерности их сгорания, определил скорость распространения взрывной волны и др. Бертло организовал производство боеприпасов для обороны Парижа.

В области агрономической и биологической химии Бертло установил, что различные по составу почвы усваивают азот воздуха неодинаково, в зависимости от жизнедеятельности микроорганизмов. Бертло выяснил роль углерода, водорода, серы, фосфора, алюминия, азота и его соединений — нитратов — в развитии растений.

он входит также в состав грибов и многих других живых организмов. По химической стойкости хитин заметно превосходит целлюлозу, и, возможно, будущие ткани на основе модифицированного хитина будут превосходить целлюлозные волокна и по химической стойкости, и по прочности, и, возможно, по яркости окраски.

Углеводы широко используются в пищевой промышленности.

УГЛЕРОД

Углерод (лат. Carboneum) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 6, атомная масса 12,011.



История знакомства человека с этим веществом уходит далеко в глубь веков. Неизвестно имя того, кто открыл углерод, неизвестно, какая из форм чистого углерода — графит или алмаз — была открыта раньше. Лишь в конце XVIII в. было признано, что углерод — самостоятельный химический элемент.

Содержание углерода в земной коре составляет $2{,}3 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Углерод — основная составная часть растительного и животного мира. Все горючие ископаемые — нефть, газ, торф, сланцы — построены на углеродной основе, особенно богат углеродом каменный уголь. Большая часть углерода сосредоточена в минералах — известняке $CaCO_3$ и доломите $CaMg(CO_3)_2$, представляющих собой соли *щелочноземельных металлов* и слабой угольной кислоты H_2CO_3.

Среди жизненно важных элементов углерод — один из важнейших: жизнь на нашей планете построена на углеродной основе. Почему? Ответ на этот вопрос находим в «Основах химии» Д. И. Менделеева:

«Углерод встречается в природе как в свободном, так и соединительном состоянии, в весьма различных формах и видах... Способность атомов углерода соединяться между собой и давать сложные частицы проявляется во всех углеродистых соединениях... Ни в одном из элементов... способности к усложнению не развито в такой степени, как в углероде... Ни одна пара элементов не дает столь много соединений, как углерод с водородом».

Действительно, атомы углерода могут соединяться разнообразными способами между собой и с атомами многих других элементов, образуя огромное разнообразие веществ. Их химические связи могут возникать и разрушаться под действием природных факторов. Так возникает круговорот углерода в природе: из атмосферы — в растения, из растений — в животные организмы, из них — в неживую природу и т. д. Где углерод, там многообразие веществ, где углерод, там самые разнообразные по молекулярной архитектуре конструкции (см. *Углеводороды*).

С накоплением углерода в земной коре связано накопление и многих других элементов, осаждающихся в виде нерастворимых карбонатов, и т. д. Важную геохимическую роль в земной коре играют CO_2 и угольная кислота. Огромное количество CO_2 выделяется при вулканизме — в истории Земли это был основной источник углерода для биосферы.

Неорганических соединений углерода по количеству намного меньше, чем органических. Углерод в форме алмаза, графита, угля вступает в соединение только при нагревании. При высоких температурах он соединяется с *металлами* и некоторыми *неметаллами*, например с бором, образуя карбиды.

Из неорганических соединений углерода наиболее известны соли угольной кислоты, диоксид углерода CO_2 (углекислый газ) и моноксид углерода CO. Значительное менее известен третий оксид C_3O_2 — бесцветный газ с неприятным резким запахом.

В атмосфере Земли находится $2{,}3 \cdot 10^{12}$ т диоксида CO_2 — продукта дыхания и *горения*. Это основной источник углерода для развития растений. Оксид углерода CO, известный под названием угарного газа, образуется при неполном сгорании топлива: в выхлопных газах автомобилей и т. д.

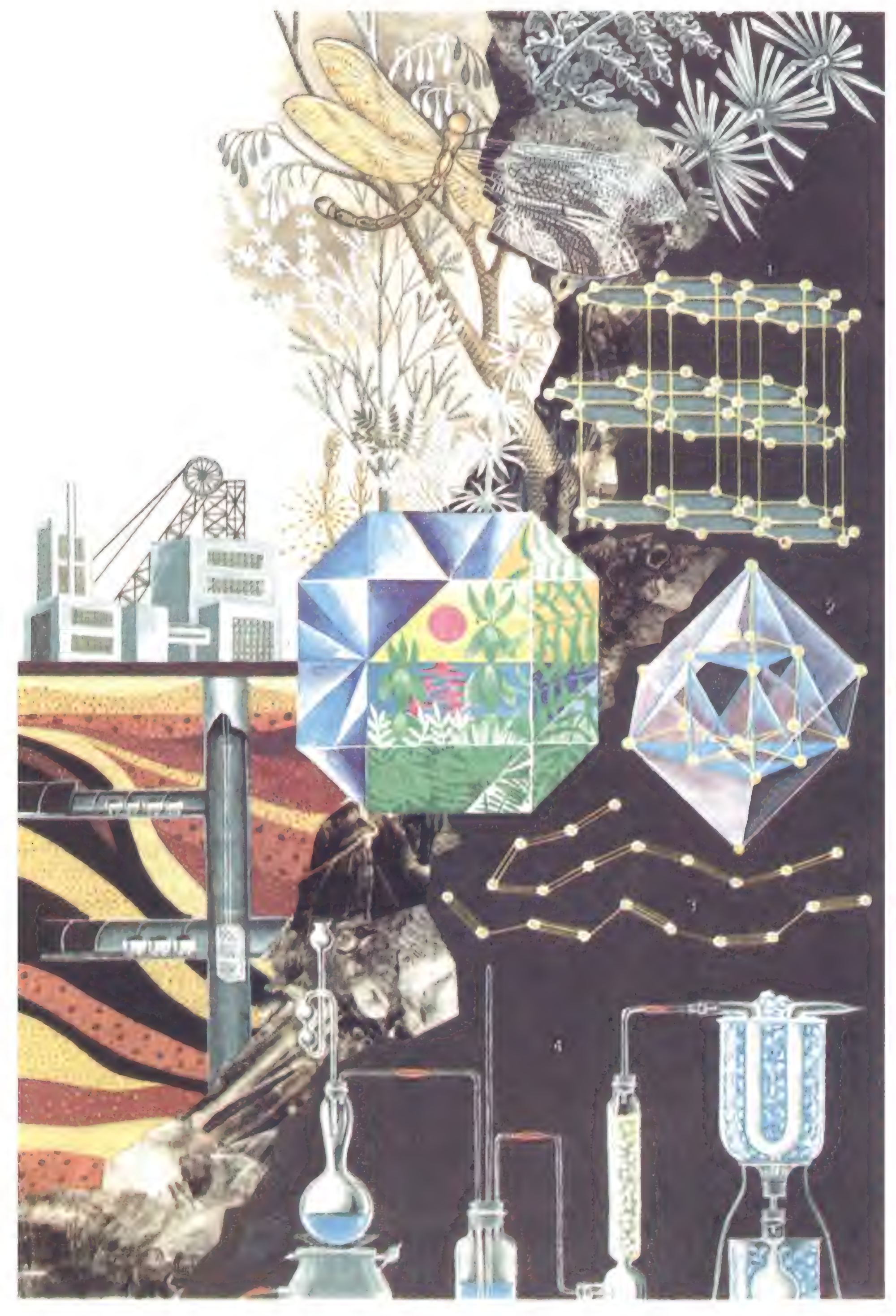
В промышленности оксид углерода CO используют в качестве восстановителя (например, при выплавке *чугуна* в доменных печах) и для синтеза органических веществ (например, метилового спирта по реакции: $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3(OH)$.

Элементарный углерод образует три аллотропические модификации: алмаз — неорганический полимер пространственной, объемной структуры, графит — полимер плоскостной структуры, карбин — линейный полимер углерода, существующий в двух формах, отличающихся характером и чередованием химических связей (см. *Аллотропия*).

Алмаз — кристаллическая форма углерода, редкий минерал, по твердости превосходящий все природные и все, кроме кристаллического нитрида *бора*, искусственные материалы. Крупные кристаллы алмаза после огранки превращаются в драгоценнейшие из камней — бриллианты.

В конце XVII в. флорентийские ученые Аверани и Тарджони пытались сплавить несколько мелких алмазов в один крупный, нагрели их солнечными лучами с помощью зажигательного стекла. Алмазы исчезли, сгорев на воздухе... Прошло около ста лет, прежде чем французский химик *А. Лавуазье* в 1772 г. не только повторил этот опыт, но и объяснил причины исчезновения алмаза: кристаллик драгоценного бриллианта сгорал точно так же, как в других опытах сгорали кусочки *фосфора* и угля. И только в 1797 г. английский ученый С. Теннант доказал идентичность

Углерод — химический элемент совершенно особый. Из химии углерода выросло мощное дерево органической химии с ее сложнейшими синтезами и необъятным кругом изучаемых соединений. Появляются новые отрасли органической химии.
Всё живое, составляющее биосферу, построено из соединений углерода. И деревья, которые давно отшумели, миллионы лет назад, превратились в топливо, содержащее углерод,— каменный уголь, торф и т. д.
Возьмем самый обычный карандаш — предмет, всем знакомый. Не правда ли, удивительно, что скромный графитовый стерженек родствен сверкающему алмазу, самому твердому веществу в природе?
Алмаз, графит, карбин — аллотропические модификации углерода (см. Аллотропия). Строение графита (1), алмаза (2), карбина (3).



природы алмаза и угля. Он установил, что объемы углекислого газа после сгорания равных по массе уголька и алмаза оказались одинаковыми. После этого множество раз пытались получить алмаз искусственным путем из графита, угля и углеродсодержащих материалов при высоких температурах и давлениях. Иногда после этих опытов находили мелкие алмазоподобные кристаллики, но произвести удачные эксперименты не удавалось ни разу.

Синтез алмаза стал возможен после того, как советский физик О. И. Лейпунский в 1939 г. рассчитал условия, при которых графит может превращаться в алмаз (давление около 60 000 ат, температура 1600—2000° С). В 50-х гг. нашего века почти одно-

временно в нескольких странах, в том числе и в СССР, искусственные алмазы были получены в промышленных условиях. В наши дни в СССР с одной промышленной установки получают ежедневно 2000 каратов искусственных алмазов (1 карат = =0,2 г). Алмазные коронки буровых установок, алмазный режущий инструмент, шлифовальные круги с алмазной крошкой работают надежно и долго. Искусственные алмазы, так же как и природные кристаллы, широко используются в современной технике.

Еще шире применяется на практике другой чисто углеродный полимер — графит. В кристалле графита атомы углерода, лежащие в одной плоскости, прочно связаны в правильные шестиугольники. Шестиугольники с общими гранями образуют плоскости-пачки. Связи между углеродными атомами разных пачек малопрочны. К тому же расстояние между углеродными атомами разных плоскостей почти в 2,5 раза больше, чем между соседними атомами одной плоскости. Поэтому незначительного усилия достаточно, чтобы расщепить графитовый кристалл на отдельные чешуйки. Вот почему графитовый стержень карандаша оставляет след на бумаге. Несравненно труднее разрушить связь между атомами углерода, лежащими в одной плоскости. Прочность этих связей — причина высокой химической стойкости графита. На него не действуют даже горячие щелочи и кислоты, за исключением концентрированной азотной кислоты.

Помимо высокой химической стойкости графиту свойственна и высокая термостойкость: изделия из него можно использовать при температуре до 3700° С. Способность проводить электрический ток определила многие области применения графита. Он нужен в электротехнике, *металлургии*, производстве порохов, атомной технике. Графит высочайшей чистоты используется в реакторостроении — как эффективный замедлитель *нейтронов*.

Линейный полимер углерода — карбин пока применяется в практике ограниченно. В молекуле карбина атомы углерода соединены в цепочки поочередно тройными и одинарными связями:

$$—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—$$

Это вещество было впервые получено советскими химиками В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным и Ю. П. Кудрявцевым в начале 60-х гг. в Институте элементоорганических соединений Академии наук СССР. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причем под действием света его проводимость сильно увеличивается. На этом свойстве основано первое практическое применение — в фотоэлементах.

В молекуле другой формы карбина — поликумулена, впервые полученного также в нашей стране, углеродные атомы связаны иначе, чем в карбине,— только двойными связями:

$$=C=C=C=C=C=C=C=C=C=$$

Число известных науке органических соединений — соединений углерода — превышает 7 млн. Химия *полимеров* — природных и синтетических — это тоже прежде всего химия соединений углерода. Органические соединения углерода изучают такие самостоятельные науки, как *органическая химия, биохимия*, химия природных соединений.

Неоценимо значение соединений углерода в жизни человека — повсюду нас окружает связанный углерод: в атмосфере и литосфере, в растениях и животных, в нашей одежде и пище.

УДОБРЕНИЯ

Это вещества, применяемые для улучшения питания растений и свойств почвы.

По мере того как растет народонаселение Земли, растут и урожаи, а с ними увеличивается вынос из почвы питательных веществ. Прежде считалось, что растения питаются перегноем, гумусом почвы. Поэто-

УДОБРЕНИЯ ИЗ КОСТИ



Хотя минеральные удобрения и продают в магазинах, попробуйте сделать их самостоятельно. Сырьем будут служить кости, ведь их минеральная основа — фосфорит, из которого и на заводе делают фосфорные удобрения. Итак, приготовим простой суперфосфат.

Прокалите кости на огне, чтобы сгорели органические соединения. Удобнее делать это на костре. После этого несколько чистых белых кусков кости измельчите в порошок — сначала молотком, а потом растирая в ступке. 50 г костного порошка смешайте с 3—5 г мела, поместите смесь в чистую склянку и влейте 20 г 70%-ной серной кислоты (при разбавлении лить кислоту в воду!). Кислоту прибавляйте постепенно, энергично перемешивая смесь стеклянной палочкой. Смесь разогреется и превратится в пасту, а потом в течение часа образуется сухой белый порошок — суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ с примесью сульфата кальция, т. е. гипса.

Но почему бы не взять для удобрения просто фосфорит? Немного измельченной кости и полученного суперфосфата поместите в различные склянки с водой, порошок фосфорита быстро осядет на дно, а суперфосфат подвергнется гидролизу, намного увеличится в объеме и осядет через много часов. Это свойство помогает ему хорошо распределяться в почве и долго в ней удерживаться.

Советуем вам использовать самодельное удобрение для подкормки комнатных растений и посмотреть, как они прибавляют в росте по сравнению с контрольными растениями.

му восполнить потери можно было, лишь внося в нее навоз, перегной, торф,— одним словом, органические удобрения. Однако еще в середине прошлого века известный немецкий химик *Ю. Либих* сформулировал в общем виде теорию минерального питания растений, развитую и усовершенствованную позже работами многих ученых, среди которых в первую очередь следует назвать нашего соотечественника академика Д. Н. Прянишникова.

«Как бы правильно ни хранился и применялся навоз, он не может вернуть почве того, чего он сам не содержит, т. е. крупной доли фосфора, отчужденного из хозяйства в проданном зерне, костях животных, в молоке и пр.; таким образом почва постепенно, но неуклонно теряет свой *фосфор* (или по крайней мере усвояемую его часть)». Д. Н. Прянишников назвал фосфор наряду с *азотом* и *калием* элементами, которые больше всего выносятся растениями из почвы и потерю которых прежде всего надо компенсировать, внося в почву минеральные удобрения.

Значит, растению прежде всего необходимы фосфорные, азотные и калийные удобрения. Содержание питательных веществ в удобрении выражают в процентах P_2O_5, N и K_2O. Если говорят о внесении в почву 10 кг калия, то на самом деле имеют в виду 10 кг K_2O. То же относится и к фосфору.

Главные фосфорные удобрения: суперфосфат (простой и двойной) и фосфоритная мука (ее целесообразно применять лишь на почвах определенного химического состава, поскольку фосфаты, входящие в это удобрение, труднорастворимы, они высвобождаются лишь на почвах с кислой реакцией). Среди азотных удобрений — селитры (аммиачная, натриевая и калиевая) и карбамид (мочевина). Главные калийные удобрения — хлорид калия, сульфат калия, калийная селитра, содержащая одновременно *калий* и *азот*. К комплексным удобрениям относятся также фосфаты аммония и калия, содержащие фосфор и, соответственно, азот или калий. Нитрофоска содержит и калий, и фосфор, и азот. Это сложное удобрение, состоящее из преципитата, аммофоса и аммиачной селитры, получаемых в едином технологическом процессе; в селитре 35—52% N, P_2O_5 и K_2O.

Для современной *агрохимии* характерно широкое использование сложных концентрированных удобрений, производимых и вносимых в почву в оптимальные для растений сроки и обязательно в виде гранул — удобных в работе и транспортировке.

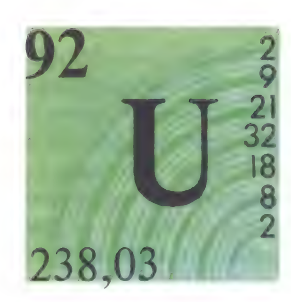
Конечно, для нормального роста и развития растений необходимы в микродозах и многие другие элементы: *железо, магний, бор, алюминий, бром, иод, кобальт, медь, цинк*. Их называют микроэлементами.

У почвы каждого поля есть свой элементный состав: одних важных для растений элементов не хватает, другие находятся в избытке. Исследованием почв и составлением рекомендаций по оптимальному использованию минеральных удобрений в нашей стране занимается государственная агрохимическая служба (см. *Агрохимия*).

Органические удобрения — навоз, торф, компосты, зеленая масса — тоже необходимы каждому полю, огороду и саду для образования нужной структуры почвы и нормальной жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. А в конечном счете все виды удобрений нужны для того, чтобы люди могли получать полноценные урожаи.

УРАН

Уран (лат. Uranium) — радиоактивный химический элемент; атомный номер 92, атомная масса 238,03.



В честь планеты Уран назвал немецкий химик М. Клапрот новый элемент, который он открыл в 1789 г. Но Клапрот получил лишь оксид урана, в металлическом виде его сумел приготовить французский химик Э. Пелиго в 1841 г. Разрабатывая периодическую систему, *Д. И. Менделеев* поместил уран в самый ее конец, и долгое время элемент № 92 оставался последним элементом в периодической системе. Еще в конце XIX в. этот элемент сыграл важную роль в истории естествознания. В урановых минералах был впервые обнаружен земной гелий.

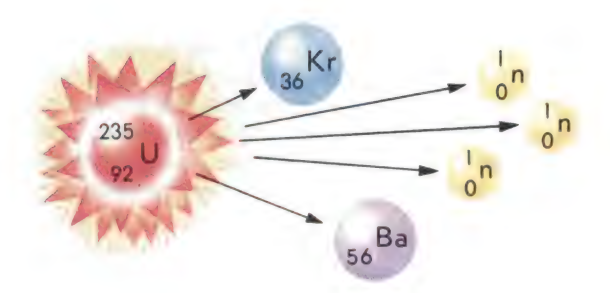
Изучая фосфоресценцию урановых соединений, А. Беккерель открыл явление *радиоактивности*.

В декабре 1938 г. немецкие ученые О. Ган и Ф. Штрасман открыли деление ядер урана под действием медленных *нейтронов*. В 1940 г. советские физики Г. Н. Флеров и К. А. Петржак доказали, что ядра урана способны делиться самопроизвольно. Эти открытия положили начало эре освоения атомной энергии.

Облучая уран нейтронами, американские ученые Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон синтезировали первый трансурановый элемент — *нептуний*. Тем самым в 1940 г. уран перестал быть последним элементом в периодической системе. Однако вопрос о месте в ней урана вызывал споры среди ученых. Будучи похож на *молибден* и *вольфрам* по химическим свойствам, уран может быть помещен в VI*b*-подгруппу периодической системы, как это и было до открытия *трансурановых элементов*. В соответствии же с представлениями об *актиноидах*, уран является членом этого семейства, хотя он имеет мало общего с соседними элементами — протактинием и нептунием.

Уран — серебристо-белый блестящий металл, плотность 19,04 г/см^3, $t_{пл}$ 1134° С, $t_{кип}$ около 4200° С.

В природе существуют три изотопа урана с массо-



Деление урана.

выми числами 238, 235 и 234, причем ^{238}U и ^{235}U — родоначальники радиоактивных семейств. Периоды их полураспада соответственно равны $4{,}51\cdot 10^9$; $7{,}13\cdot 8^8$ и $2{,}48\cdot 10^5$ лет.

В земной коре урана содержится около $2{,}5\cdot 10^{-4}\%$ по массе, причем на долю ^{238}U приходится 99,28% всего количества урана, а на долю ^{235}U — 0,712%. Но именно последний изотоп играет главную роль в ядерных превращениях, происходящих под действием медленных нейтронов. Делятся только ядра ^{235}U. При этом образуются два близких по массе осколка — ядра элементов середины периодической системы — и 2 или 3 нейтрона на каждое разделившееся ядро. Эти нейтроны захватываются другими ядрами ^{235}U, и начинается цепная реакция деления, сопровождающаяся выделением большого количества энергии.

Если этой реакцией не управлять, произойдет ядерный взрыв. Управление ядерной реакцией деления лежит в основе работы *ядерных реакторов*.

Изотоп ^{238}U не делится под действием медленных нейтронов, а превращается в изотоп ^{239}U. Испуская β^--частицу, он превращается в ^{239}Np, который, в свою очередь, превращается в ^{239}Pu.

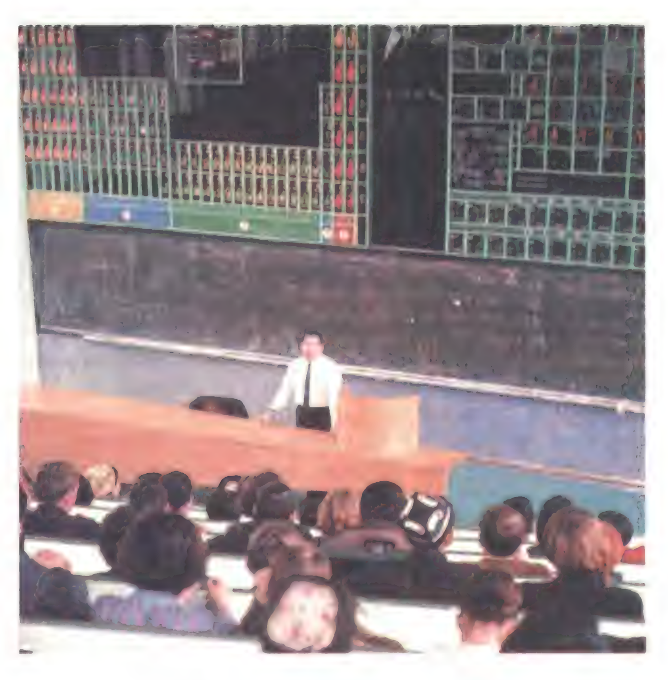
Долгое время уран применялся весьма ограниченно: его оксиды и соли использовались лишь для окраски стекол и в фотографии. Положение коренным образом изменилось, когда была открыта цепная реакция деления урана. Уран и его соединения используются в основном в качестве горючего в ядерных реакторах.

УЧЕБНЫЕ ЗАВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИЕ

В нашей стране действуют многочисленные учебные заведения, в которых ведется подготовка химиков: профессиональные училища, средние специальные и высшие учебные заведения.

Кадры квалифицированных рабочих для различных отраслей химической промышленности готовят профессионально-технические (ПТУ) и технические училища (ТУ). В ПТУ принимают учащихся, закончивших восьмилетнюю школу. Большинство ПТУ со сроком обучения 3 года наряду с профессиональными знаниями дают общеобразовательную подготовку за курс средней школы. В ТУ принимают лиц, получивших полное среднее образование.

Лекция по химии в Таджикском государственном университете.



В профессиональных училищах готовят аппаратчиков, операторов, помощников мастеров, наладчиков и других квалифицированных рабочих для разных отраслей *химической промышленности*: азотного производства, промышленности органического синтеза, синтетических смол, пластических масс, синтетического каучука, химических волокон, медикаментов, гидролизного производства, нефтехимии и др.

Ряд отраслей химической промышленности отличается повышенной вредностью. На эти специальности ограничен прием девушек, а также действует правило, согласно которому зачисляются юноши с таким расчетом, чтобы к началу их производственной практики (обычно в конце второго года обучения) им было не менее 18 лет.

Специалистов среднего звена — техников готовят средние специальные учебные заведения. В них формируются группы из числа лиц, получивших неполное среднее образование (со сроком обучения 4 года) и полное среднее образование (срок обучения до 2 лет). 35 различных специальностей представлены в химических техникумах, от таких общих, как аналитическая химия, химические реактивы, особо чистые вещества, до специальностей, связанных с конкретными химическими производствами. Здесь ведется подготовка техников-технологов в области нефти и газа, коксохимического производства, стекла и изделий из него, вяжущих материалов, органического синтеза, синтетических смол и пластических масс, резины, кинофотоматериалов, синтетического каучука и многих других. Химические специальности имеют-

Лаборантов для химических предприятий готовят профессионально-технические училища нашей страны.



ся в политехникумах, химико-технологических, химико-механических и в ряде других средних специальных учебных заведений этого профиля.

Специалистов-химиков высшей квалификации готовят в университетах, политехнических институтах и специализированных химико-технологических вузах. В число студентов этих учебных заведений зачисляются лица, получившие полное среднее образование и выдержавшие конкурсные вступительные экзамены. Химиков широкого профиля, химиков-исследователей готовят химические факультеты университетов. Многие из выпускников ведут исследовательскую и преподавательскую работу. Будущие учителя-химики учатся также на химико-биологических факультетах педагогических вузов.

Для работы на производстве технические высшие учебные заведения ведут подготовку инженерных кадров в области *химической технологии*. Студенты обучаются по 36 химическим специальностям для различных отраслей производства. Срок обучения в химико-технологических институтах обычно 5 лет. Самые известные институты этого профиля — Московский ордена Ленина химико-технологический институт имени Д. И. Менделеева, Московский институт тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова, Ленинградский технологический институт имени Ленсовета, Казанский химико-технологический институт имени С. М. Кирова.

Инженеры для химического машиностроения готовятся на механических факультетах химических вузов. Есть и специализированные институты химического машиностроения (Московский, Тамбовский и др.).

Во многих учебных заведениях (металлургических, производства целлюлозы и бумаги, технологии продовольственных товаров, сельскохозяйственных, медицинских, ветеринарных и т. д.) курсы химии также представлены довольно широко.

В настоящее время в системе профессиональных учебных заведений среднего и высшего уровня идет процесс перестройки образования на основе тесного сочетания собственно обучения с участием в научных исследованиях и овладением практической работой на производстве. Значительно углубляются теоретическая подготовка, в частности, в области экономики и *экологии*, а также приобретение практических навыков труда. Кадры профессионалов-химиков должны обеспечить создание и нормальное функционирование новых экономически и энергетически выгодных технологических процессов, позволяющих рационально использовать природные ресурсы.

При поступлении в химические учебные заведения нужно иметь в виду, что работа в *химической промышленности* предъявляет повышенные требования к здоровью человека. Поэтому, выбирая такое учебное заведение, следует учитывать кроме увлечения химией, интереса к ее изучению также и состояние здоровья, особенности организма.

ФАЗЫ

В *физической химии* наиболее общее определение понятия «фазы» дается в разделе *химической термодинамики*. Фаза — это гомогенная, т. е. одинаковая, однородная во всех точках, система. *Растворы*, смеси газов или паров, чистые твердые или жидкие вещества представляют собой фазы. Гетерогенные системы, в отличие от гомогенных, состоят из нескольких фаз. Это, например, *суспензии*, эмульсии, туманы, смеси кристаллических веществ, композиты.

Каждое вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. При некоторых условиях в равновесии друг с другом могут существовать две или даже три фазы. Переходы жидкость — пар, твердое тело — жидкость, твердое тело — пар называют фазовыми переходами первого рода. При этих переходах внешний вид, объем, плотность и некоторые термодинамические свойства веществ скачкообразно изменяются.

Равновесие между льдом и водой наступает, как известно, при 0° С и нормальном давлении. Существует так называемая тройная точка, когда лед, вода и пар находятся в равновесии друг с другом. Это наблюдается при температуре 273,16К и давлении 0,006 ат.

При давлении 2100 ат обычный лед плавится при 20° С, а при более высоком давлении он переходит

в другие кристаллические модификации (видоизменения), образуя новые фазы. Таких модификаций в настоящее время известно семь, причем лед-VII (как его называют) устойчив при давлении около 40 000 ат и температуре до 190° С.

Есть фазовые переходы, при которых объем и плотность вещества не изменяются, а скачкообразно увеличиваются или уменьшаются теплоемкость, вязкость, коэффициент термического расширения, электрические свойства. Эти явления называют фазовыми переходами второго рода.

Кусочки моркови, мяса, картофеля разлагают пероксид водорода с выделением кислорода; это действует фермент каталаза (вверху слева)

Общая схема строения фермента (справа)

Внизу: схема действия фермента Ф. S — вещество, на которое действует фермент. Активная группа А облегчает разрыв химической связи в месте, указанном стрелкой









ФЕРМЕНТЫ

Ферментами называются белковые вещества (см. *Белки*), ускоряющие жизненно важные химические реакции в клетках организмов. Являясь катализаторами, они образуют с исходными веществами неустойчивые промежуточные соединения: эти соединения, распадаясь, дают конечный продукт данной реакции и освобождают ферменты.

Действие некоторых ферментов легко наблюдать в опыте. Так, фермент каталаза значительно ускоряет разложение пероксида водорода H_2O_2 на воду и кислород. Это жизненно важная реакция, так как пероксид водорода образуется в результате обмена веществ в клетке и сам по себе оказывает на клетку вредное действие. Каталаза содержится почти во всех клетках животных и растительных организмов.

Известно очень много ферментов, и каждый из них ускоряет только одну какую-либо реакцию или группы однотипных реакций. Эту особенность ферментов называют специфичностью или селективностью (избирательностью) действия. Направленность их действия позволяет организму быстро и точно выполнять сложную химическую работу по перестройке молекул пищевых веществ в нужные ему соединения.

Уже во рту во время пережевывания пищи под влиянием фермента амилазы сложные сахара, в частности крахмал, начинают разлагаться на менее сложные. Эта работа в дальнейшем будет продолжена в кишечнике ферментами карбогидразами. В желудке и кишечнике разложению с участием пепсина, трипсина, химотрипсина подвергаются белки пищи. *Жиры* разлагаются на глицерин и *карбоновые кислоты* (или их соли) под влиянием ферментов, называемых липазами. Все эти реакции разложения протекают по одному принципу: разрывается определенная химическая связь в молекуле белка, *углевода* или жира, и освободившиеся валентности используются для присоединения групп OH^- и иона H^+ из молекул воды. Происходит процесс *гидролиза*. Для молекулы белка эту реакцию можно представить так:

$$-R_1-CO-NH-R_2- +HOH=-R_1COOH+ +NH_2-R_2-$$

ОПЫТЫ С МОЛОКОМ



Среди множества ферментов есть и такие, которые способны отнимать атом водорода у тех или иных веществ. Их называют дегидрогеназами. Такие ферменты имеются, например, в свежем коровьем молоке

В две пробирки налейте по 5 мл некипяченого молока, добавьте по 15 капель 0,5%-ного раствора формальдегида (для этого надо аптечный формалин разбавить водой в 10 раз) и по 5 капель 0,02%-ного раствора красителя метиленового синего, а можно и просто разбавленных синих чернил. Краситель постепенно бледнеет, обесцвечивается. Это происходит потому, что к его молекуле присоединяется водород, «отобранный» у формальдегида при участии фермента.

Обесцвеченный краситель легко окисляется на воздухе. Чтобы этого не случилось, налейте в обе пробирки вазелинового или растительного масла, изолирующего реакционную смесь от воздуха. Первую пробирку оставьте при комнатной температуре, вторую — нагрейте на водяной бане примерно до 37° С. Заметьте, что особенно быстро краситель будет обесцвечиваться во второй пробирке, температура в которой близка к температуре тела теплокровных животных. Это «работает» дегидрогеназа — она переносит атомы водорода от формальдегида к метиленовому синему.

А если продуть через реакционную смесь воздух, то краситель вновь восстановит свой цвет. Формальдегид способен окисляться и без ферментов. Но в присутствии дегидрогеназ этот процесс идет быстрее

Известны ферменты, оказывающие иное действие на молекулы. Некоторые из них ускоряют *окислительно-восстановительные реакции*: они способствуют переносу *электрона* от одной *молекулы* (окисляемой) к другой (восстанавливаемой). Существуют ферменты, соединяющие молекулы друг с другом; ферменты, переносящие большие и сложные группы атомов от одной молекулы к другой, и т. д.

Располагая богатым набором ферментов-катализаторов, клетка разлагает молекулы пищевых белков, жиров и углеводов на небольшие фрагменты и из них заново строит белковые и иные молекулы, которые будут точно соответствовать потребностям данного организма. Вот почему великий русский физиолог И. П. Павлов назвал ферменты носителями жизни.

Активность большего числа ферментов определяется строением белковой молекулы. Определенное пространственное расположение остатков *аминокислот*, образующих цепеобразную молекулу белка (полипептидная цепь, см. *Пептиды*), создает условия для протекания катализируемой ферментом реакции. Длинная цепочка остатков аминокислот свернута в сложный клубок так, что аминокислоты, расположенные в цепи далеко друг от друга, могут оказаться соседями. Некоторые из возникших таким путем группировок остатков аминокислот проявляют каталитические свойства и образуют активный центр фермента.

Пепсин, химотрипсин, принимающие участие в пищеварении, могут служить примером ферментов, в которых активная группа является частью молекулы белка.

Другие ферменты для проявления активности нуждаются в веществах небелковой природы — так называемых кофакторах. Кофактором может быть ион металла (цинка, марганца, кальция и др.) или молекула органического соединения; в последнем случае ее часто называют коферментом. Иногда для действия фермента бывает необходимо присутствие как *ионов* металлов, так и коферментов. В отдельных случаях кофермент очень прочно соединен с белком; это наблюдается, например, у фермента каталазы, где кофермент представляет собой комплексное соединение железа (гем). В некоторых ферментах коферменты — это вещества, близкие по строению молекулы к *витаминам*. Витамины, таким образом, являются предшественниками коферментов. Так, из витамина B_1 (тиамина) в клетках образуется тиаминпирофосфат — кофермент важного фермента (его называют декарбоксилаза), превращающего пировиноградную кислоту в оксид углерода (IV) и ацетальдегид; из витамина B_2 получаются коферменты флавиновых ферментов, осуществляющих в клетках перенос электронов — одну из стадий окисления пищевых веществ; из витамина B_{12} образуются коферменты, необходимые в процессе кроветворения, и т. д.

В последние годы широко используются так называемые иммобилизованные (неподвижные) ферменты. Для ускорения нужной реакции их закрепляют на поверхности инертного «носителя». В качестве его обычно используют силикагель — пористую белую массу, по составу — оксид кремния (IV) — или полимерные материалы. Через эту массу фильтруют исходные вещества. Фермент быстро и точно производит высокоспецифичную «химическую работу», в результате которой получаются продукты, почти не содержащие посторонних соединений.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Еще в 1752 г. *М. В. Ломоносов* говорил: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Сопоставим это определение с современным: «Наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики». Как видно, внешне эти определения похожи. Ломоносов систематически исследовал проблемы физической науки, он верно понял, насколько важно использовать физические знания и методы при изучении химии.

В 1752—1753 гг. М. В. Ломоносов впервые читал для студентов курс «Введение в истинную физическую химию».

Он сформулировал один из основных законов химии — закон постоянства массы при химических превращениях.

Именно физика постепенно превращала химию из описательной науки в точную. Качественные характеристики веществ и их взаимных превращений все более и более дополнялись количественными.

Развитие физической химии в дальнейшем было связано с исследованиями ученых, изучавших действие тепла и электричества на протекание химических процессов. Изучение выделения или поглощения теплоты в процессе химических реакций положило начало *термохимии*. Русский ученый *Г. И. Гесс* сформулировал один из фундаментальных законов физической химии — закон постоянства сумм тепла при химических превращениях.

В 1887 г. немецкий ученый В. Оствальд основал в Лейпцигском университете первую кафедру физической химии и начал издавать первый физико-химический журнал.

В конце XIX в. физическая химия окончательно сформировалась как самостоятельная наука. Она включает в себя целый ряд научных дисциплин.

Американский ученый Дж. Гиббс разработал основы *химической термодинамики*. Благодаря законам термодинамики ученые получили возможность предсказывать, будет или не будет протекать та или иная

химическая реакция. Здесь химия впервые стала широко использовать математический аппарат.

Взаимосвязь химических и электрических явлений установила *электрохимия*. Разложение воды на водород и кислород действием электрического тока дало начало изучению электролиза. Количественные законы электролиза вывел *М. Фарадей*. Достижения термохимии и электрохимии лежат в основе многих современных химических производств.

Эти первые направления физической химии во многом помогли исследованию *растворов*, правильному пониманию их природы и свойств. Предположив, что *электролиты* в растворах самопроизвольно распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы, *С. Аррениус* создал теорию *электролитической диссоциации*.

Химические превращения, которые происходят под действием света, изучает фотохимия. Открытие явления *радиоактивности* дало возможность исследовать действие радиоактивных излучений на различные вещества. Здесь возникла новая ветвь физической химии — *радиационная химия*.

Уже давно было замечено, что различные химические реакции протекают с разной скоростью: одни — очень медленно, другие — мгновенно. Понятие скорости химической реакции легло в основу *химической кинетики*. Оказалось, что скорость реакции зависит от многих факторов — концентрации реагирующих веществ, температуры и др. Существенно влияет на скорость присутствие катализаторов. Ускорение реакции под действием катализаторов составляет суть явления *катализа*. В наше время катализаторы применяются для множества химических реакций в лабораториях и в промышленности.

Химическая кинетика и катализ составляют основу современного учения о реакционной способности вещества — еще одного обширного раздела физической химии.

Когда была разработана электронная модель строения *атома* (после открытия *электрона*), в физической химии наступил принципиально новый этап. Раньше ученые ограничивались лишь изучением непосредственно наблюдаемых химических явлений и процессов, исследованием макроскопических объектов. Теперь же любой химический процесс можно объяснить, принимая во внимание изменение электронных конфигураций реагирующих молекул. Были разработаны электронные теории *химической связи*, *валентности*, строения и свойств *молекул*.

Главная особенность современной физической химии — широкое применение физических методов исследований, установление детального механизма протекания химических реакций. Физическая химия дает теоретическую основу для развития других отраслей химической науки, *химической технологии*.

Развиваются новые направления физической химии, связанные с изучением химических реакций, которые протекают под влиянием мощных электрических воздействий (потоки частиц больших энергий, лазерное излучение и др.). Изучаются процессы, происходящие в низкотемпературной плазме (плазмохимия), химия полимеров, электрохимия газов, влияние *поверхностных явлений* на свойства твердых тел и т. д.

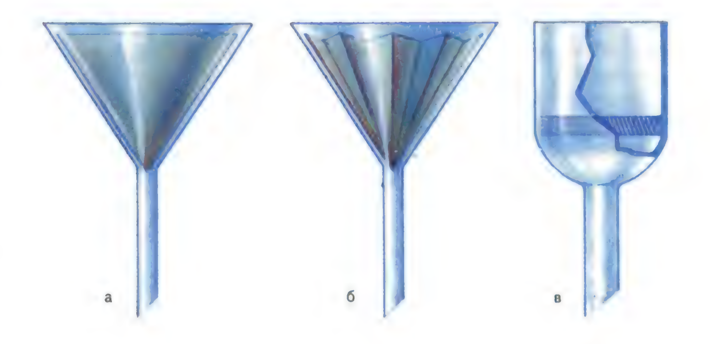
ФИЛЬТРОВАНИЕ

Отделение твердой фазы от жидкой при пропускании жидкости через фильтр. Фильтр — пористый материал, пропускающий жидкость и задерживающий твердое вещество. В лаборатории пользуются чаще всего бумажными фильтрами или стеклянными пористыми пластинками. В промышленности в качестве фильтров используют сыпучие материалы, например песок, специальные плотные ткани, системы картонных фильтров и т. д.

Обычно фильтрование протекает под действием гидростатического давления фильтруемой жидкости. Для ускорения процесса стараются увеличить поверхность фильтра, применяя складчатые фильтры, или фильтруют при пониженном давлении, отсасывая жидкость. Реже в лабораториях прибегают к фильтрованию при повышенном давлении. Этот метод успешно применяют в промышленных производствах. Фильтрование горячих растворов в лабораториях проводят в воронках с обогревом, чтобы избежать *кристаллизации* растворенных веществ. Системы охлаждения используют при фильтровании нестойких при комнатной температуре веществ или *растворов* с летучими растворителями.

Фильтрование — эффективный метод разделения жидких неоднородных систем (см. *Гетерогенные и гомогенные системы*), широко применяемый в лабораторных и промышленных условиях (в химической, пищевой, нефтеперерабатывающей, горнорудной и других отраслях промышленности). Фильтрование используют также для очистки газов. Наряду с этим термином употребляют и термин «фильтрация».

(а, б). Стеклянные воронки с помещенными в них бумажными фильтрами: простым (а) и складчатым (б); в — стеклянный фильтр с пористой пластинкой для разделения малых количеств веществ.



Лабораторный прибор для фильтрования под вакуумом: *1* — воронка; *2* — фильтр; *3* — склянка для отсасывания жидкости; *4* — предохранительная склянка; *5* — насос

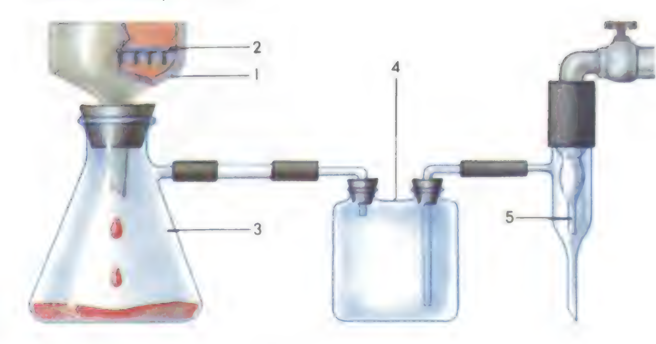


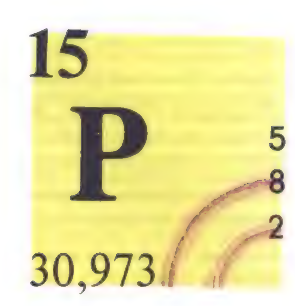
Схема для фильтрования с обогревом (слева). Прибор для фильтрования с охлаждением (в перевернутой склянке со срезанным дном — лед).





ФОСФОР

Фосфор (лат. Phosphorus) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 15, атомная масса 30,973.



Открыт фосфор в 1669 г. алхимиком из Гамбурга X. Брандом. При перегонке сухого остатка от выпаривания мочи Бранд заметил зеленоватое свечение вещества, осевшего в колбе. Он решил, что открыл наконец философский камень (см. *Алхимия*). По представлениям алхимиков, философский камень должен был светиться. Фосфор, естественно, не превращал неблагородных металлов в золото, не дарил бессмертия, но оказался веществом чрезвычайно важным.

В живых организмах фосфор присутствует в костях, мышцах, в мозговой ткани и нервах. В организме взрослого человека содержится около 4,5 кг фосфора. Почти все важнейшие физиологические процессы связаны с превращением фосфорсодержащих веществ.

Фосфор — элемент достаточно распространенный в природе: $9{,}3\cdot10^{-2}\%$ от общей массы земной коры. Главнейшие минералы фосфора — фосфорит

АЛЕКСАНДР ЕРМИНИНГЕЛЬДОВИЧ АРБУЗОВ (1877—1968)



Советский химик-органик, крупнейший специалист по химии фосфорорганических соединений

А. Е. Арбузов свыше пяти десятилетий возглавлял казанскую школу химиков, основанную *Н. Н. Зининым*. Уже в юности он проявил интерес к химии. Блестяще закончив Казанский университет (1900), Арбузов в 1905 г защитил диссертацию «О строении фосфористой кислоты и ее производных», в которой была изложена открытая им реакция *изомеризации* эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот (под действием галоидных алкилов). Эта реакция, названная впоследствии «реакцией Арбузова» или «изомеризацией Арбузова», легла в основу синтеза многочисленных фосфорорганических соединений

Исследование фосфорорганических соединений, проведенное А. Е. Арбузовым и его многочисленными учениками в Казанском университете (с 1911 г.) и в Казанском химико-технологическом институте (с 1930 г.), привело к получению ряда новых фосфорорганических соединений. На основе многих из них были созданы сильнодействующие *инсектициды*. Исследование фосфорорганических соединений способствовало интенсивному развитию новой области в химии элементоорганических веществ — химии биологически активных органических соединений фосфора (см. *Элементоорганические соединения*).

Долгая жизнь Героя Социалистического Труда, лауреата Государственных премий СССР академика А. Е. Арбузова, его большая научная и общественная деятельность были образцом беззаветного служения Родине.

Различные аллотропические модификации фосфора: белый, красный, черный фосфор. Тело человека содержит в среднем около 4,5 кг фосфора, чаще всего в соединении с кальцием. Из этого количества около 4,4 кг приходится на кости, около 130 г — на мышцы и 12 г — на нервы и мозг. Медленное окисление паров белого фосфора сопровождается свечением. С этим его свойством связана фантастическая история, описанная А. Конан Дойлем в повести «Собака Баскервилей». Хотя если бы действительно пасть собаки была намазана фосфором, то животное погибло бы. На воздухе белый фосфор способен самовоспламеняться.



$Ca_3(PO_4)_2$ и апатиты: фторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ и гидроксоапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$. Минерал апатит назван так (от греческого «апате» — «обман») потому, что его цвет не всегда одинаков и в прошлом его часто принимали за другие минералы. Богатейшие месторождения апатита на Кольском полуострове (Хибины) открыты в 20-х гг. XX в под руководством выдающегося советского геохимика А. Е. Ферсмана.

Природный фосфор состоит лишь из одного ста-

бильного изотопа — фосфора-31. Однако еще в 1934 г. Фредерик и Ирен Жолио-Кюри получили фосфор-30. Это был вообще самый первый радиоактивный изотоп, полученный искусственным путем. В наши дни известно шесть радиоактивных изотопов фосфора. Некоторые из них применяются в качестве «меченых атомов» при биологических исследованиях (см. *Изотопы*).

Фосфор дает многочисленные аллотропические модификации — белый, красный, коричневый, черный, фиолетовый фосфор (см. *Аллотропия*). Белый фосфор получается при быстром охлаждении паров фосфора. В чистом виде он похож на воск, но из-за примесей бывает желтоватым.

Белый фосфор — химически активное вещество. Оно очень ядовито и дает труднозаживающие ожоги.

При нагревании до 250—300° С без доступа воздуха белый фосфор превращается в красный порошок — другую известнейшую аллотропическую модификацию.

Белый фосфор непосредственно соединяется со многими *металлами, кислородом, галогенами, серой*. Красный фосфор химически менее активен, черный фосфор с трудом вступает в реакции.

Фосфор — *неметалл*. В соединениях он обычно проявляет степени окисления +5, +3 и −3; реже +1, +2, +4. Отсюда — многообразие его соединений.

Применение фосфора весьма разнообразно. Довольно много красного фосфора тратится на изготовление спичек. Соединения фосфора входят в состав минеральных *удобрений*. Фосфорные удобрения нужны злакам, техническим культурам, плодовым деревьям. Мировая добыча фосфоритной руды уже превысила 100 млн. т в год, причем в большинстве стран ощущается нехватка этого элемента плодородия.

Первое фосфорное минеральное удобрение — простой суперфосфат, смесь дигидрофосфата и сульфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$ — впервые получено английским химиком Лаузом в 1839 г.

Содержание фосфора в удобрениях исчисляют в процентах оксида фосфора (V) P_2O_5. В обычном суперфосфате его сравнительно немного — 14—20%. Двойной суперфосфат, получаемый при действии на фосфат кальция ортофосфорной кислотой — $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_3PO_4)_2$, значительно более концентрированное фосфорное удобрение. В нем 40—50% P_2O_5.

Для промышленности минеральных удобрений важны минералы фосфора — гидроксоапатит и фосфорит, представляющие собой тот же ортофосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$ с многочисленными, иногда трудноудаляемыми примесями. В состав фосфорсодержащих минералов нередко входят *уран, литий*, редкоземельные и многие другие ценные *металлы*, поэтому комплексная переработка фосфорного сырья стала насущной проблемой для промышленности развитых стран.

Из искусственно полученных соединений фосфора особо важное значение приобрели тиофос, хлорофос и другие фосфорорганические *инсектициды*, действие которых чаще всего заключается в блокировании жизненно важных *ферментов*.

Фосфорорганические соединения разных классов широко используют в сельском хозяйстве и технике. Их применяют для *экстракции* ценных металлов, для стабилизации пластмасс и придания им негорючести, для получения некоторых лекарств. Они служат также пластификаторами, *поверхностно-активными веществами*, катализаторами некоторых химических реакций.

Белый фосфор и его соединения высокотоксичны, поэтому его обычно хранят под водой или в герметически закрытой металлической таре.

При работе с фосфором следует строго соблюдать гравила техники безопасности.

ФОТОГРАФИЯ

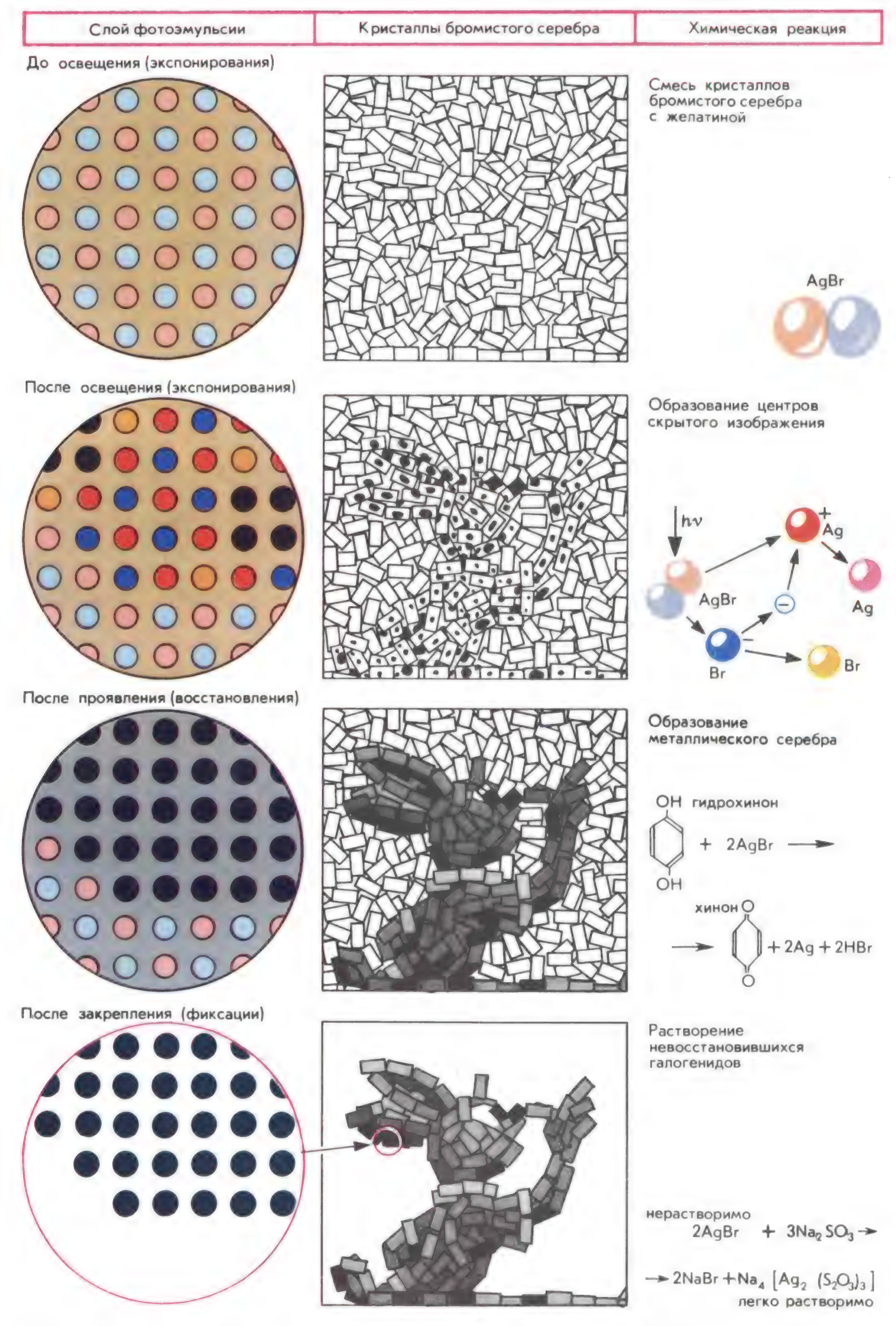
В один из дней 1839 г. на заседании Парижской Академии наук французский живописец-декоратор Л. Дагер сообщил, что он совместно с химиком Ж. Ньепсом нашел способ «остановить мгновение» — запечатлеть на медной посеребренной пластинке облик вечно меняющегося окружающего мира. Проецируя изображения объекта с помощью камеры-обскуры на поверхность такой пластинки, покрытую слоем светочувствительного асфальтового лака, удавалось получить через несколько минут точное позитивное изображение. Этот день считают днем рождения фотографии (по-гречески «фотос» — «свет», «графо» — «пишу»), хотя применяемый ныне способ фотографии — с использованием негативов и печатанием с них любого числа позитивов — был запатентован спустя 2 года, в 1841 г., англичанином У. Толботом. В основе этого и подобных ему способов фотографии лежит фотохимическая реакция разложения галогенидов *серебра* под действием света:

$$Ag(\text{Гал}) + h\nu = Ag + (\text{Гал}),$$

где $h\nu$ — квант света.

В современном фотографическом процессе для получения негативов используют слой фотографической эмульсии — смеси мельчайших кристалликов иодистого или бромистого серебра с желатиной (белковым веществом, «животным клеем»),— нанесенный на прозрачную подложку из стекла или полимерной пленки. Под действием света в этой эмульсии образуется лишь ничтожное количество металлического серебра. При последующем проявлении, т. е. при обработке фоточувствительного материала водным раствором органического восстановителя, реакция восстановления ускоряется под действием первичных частиц металлического серебра; она идет преимущественно в тех местах, куда падал свет. Затем с по-

На этом рисунке наглядно показано, какие химические реакции сопровождают основные процессы фотографирования: экспонирование, проявление, закрепление.



мощью тиосульфта *натрия* ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), образующего водорастворимую комплексную соль с галогенидом серебра, фотографы удаляют невосстановленный избыток галогенида. Эта стадия называется закреплением или фиксацией изображения. Промывка, сушка — и негатив готов.

Хотя серебро в массе — блестящий металл, мельчайшие восстановленные его крупинки в толще нега-

тива — черные. После этого остается лишь повторить весь процесс от начала до конца, изготовив «негатив с негатива», иными словами, позитив — фотографическое изображение.

Современные серебряные фотографические материалы обычно содержат разные добавки, благодаря которым удается делать их чувствительными к свету с разной длиной волн — от инфракрасного до ультрафиолетового.

Наряду с «серебряной» фотографией развивались и бессеребряные процессы, основанные на использовании различных органических соединений, в которых под действием света происходит разложение или образование изомеров — веществ с одинаковым химическим составом, но разными свойствами (см. *Изомерия*). Таков, например, метод диазотипии: в результате действия кванта света происходит распад бесцветного диазосоединения на молекулу азота и окрашенный продукт. Другой способ «остановить мгновение» — метод фототермопластики, когда слой термопластичного *полимера* заряжают электростатическим зарядом; затем в результате действия света удаляют заряд в тех местах, где надо, а оставшиеся заряженные места при нагреве превращаются в рельефное изображение. Разрабатываются и другие способы получения изображений без применения серебра.

ФОТОСИНТЕЗ

Все живое на нашей планете разделено на растительный мир и животный мир. Принципиальное отличие растений от животных в том, каким образом те и другие получают энергию, необходимую для поддержания жизни. У животных для этих целей служат экзотермические (происходящие с выделением тепла) реакции окисления органических веществ кислородом. Растения — и только растения — способны непосредственно усваивать энергию электромагнитных колебаний, и прежде всего солнечного света. С помощью этой энергии они могут превращать неорганические вещества, в частности воду и углекислый газ, в органические, такие, как *углеводы*. Этот фотохимический процесс, при котором *хлорофилл* (красящее вещество листьев и других зеленых частей растений), поглощая световую энергию, переводит ее в энергию химических связей органических веществ, называется фотосинтезом.

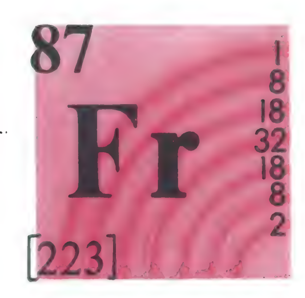
Явление фотосинтеза открыл в 1772 г. английский ученый Дж. Пристли. Он показал, что испорченный воздух становится пригодным для дыхания при участии зеленых растений под действием света.

Громадную роль хлорофилла в возникновении и развитии жизни на Земле показал во второй половине XIX в. русский ученый-естествоиспытатель К. А. Тимирязев. Так, при урожае пшеницы 40 ц с 1 га растения должны усвоить за лето 20 т углекислого газа и 7,3 т воды и выделить в окружающую атмосферу 13 т кислорода, используя при этом от 2 до 20% энергии падающего на данную поверхность солнечного света. Одновременно растения переводят в усвояемую для человека форму азотистые, фосфорные и другие минеральные соединения, т. е. синтезируют *аминокислоты*, азотистые *основания*, фосфорные *эфиры* и все то, без чего люди и животные не могли бы существовать.

Фотосинтез — сложный многостадийный химический процесс, в реакциях которого кроме хлорофилла участвуют многие другие органические и неорганические соединения. Ученые давно пытаются воспроизвести последовательность процессов фотосинтеза в лабораториях. Но и в том случае, если эта цель будет достигнута, человек не сможет обойтись без процесса фотосинтеза, происходящего в растительном мире. Ведь растения ежегодно поставляют в окружающую среду 145 млрд. т кислорода, накапливают более 100 млрд. т органических веществ и запасают около $3 \cdot 10^{21}$ Дж энергии. Вся энергия, используемая ныне человечеством, не превышает $3 \cdot 10^{20}$ Дж.

ФРАНЦИЙ

Франций (лат. Francium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 87, относится к *щелочным металлам*.



Часто этот элемент относят к синтезированным элементам, хотя первоначально он был обнаружен в природе (1939). Автор открытия франция — французская исследовательница М. Перей. Она доказала, что актиний (Z=89) в очень редких случаях распадается, испуская α-частицу (обычно β^--активен). Продуктом α-распада актиния и оказался франций.

Все его изотопы короткоживущи. У самого долгоживущего изотопа ^{223}Fr период полураспада всего около 22 мин. К настоящему времени синтезировано более 20 *изотопов* франция. Это один из редчайших элементов. Чтобы изучить его свойства, ученым пришлось работать с ничтожными количествами элемента. Франций оказался типичным щелочным элементом, одним из самых активных среди *металлов*.

Только в начале 50-х гг. франций удалось приготовить искусственно — в результате облучения *тория* потоком быстрых *протонов*.

Из-за малого периода полураспада франций не-

В каждом зеленом растении на свету происходит реакция фотосинтеза. Она протекает с участием сложных органических катализаторов, и пока ее еще не научились проводить искусственно. Первыми осуществили эту реакцию синезеленые водоросли. Они обитали в водоемах пустынной планеты, окутанной атмосферой из углекислого газа, аммиака и метана. Медленно, но непрерывно выделяя в атмосферу свободный кислород, растения совершенно изменили ее состав, а затем и весь облик Земли: на нашей планете появился разнообразный растительный и животный мир.



возможно накопить в сколь-либо осязаемых количествах и получить в виде металла. Поэтому его важнейшие физические свойства могут быть рассчитаны лишь теоретически. Оказалось, что плотность франция оценивается величинами 2,3—2,5 г/см^3, $т_{пл}$ 18° С, $т_{кип}$ 620° С.

ФТОР

Фтор (лат. Fluorum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 9, атомная масса 18,998; относится к семейству *галогенов*.



О существовании элемента, который впоследствии был назван фтором (от греческого «фторос» — разрушение, гибель), догадывались многие химики конца XVIII — начала XIX в., но получить его в чистом виде из-за его необычной активности долго не удавалось. В истории фтора немало трагических страниц: многие ученые, которые изучали соединения фтора, теряли здоровье и даже гибли, потому что фтор и его соединения чрезвычайно ядовиты. Одно из самых интересных соединений фтора — плавиковая кислота HF была получена в 1771 г. шведским химиком *К. Шееле*. Постепенно крепло убеждение, что в веществе, открытом Шееле, содержится новый элемент, похожий на *хлор*. Но прошло больше ста лет, прежде чем химики выделили наконец этот элемент. Произошло это в 1886 г. Первооткрывателем свободного фтора стал французский химик А. Муассáн. Чтобы получить фтор, Муассан подверг электролизу охлажденный до —23° С безводный фтороводород и собрал на аноде несколько пузырьков желтого газа. Электроды в приборе Муассана были сделаны из химически стойкого платиноиридиевого сплава, но и его разрушал агрессивный газ.

Муассан должен был подтвердить свое открытие, получив фтор в присутствии комиссии, присланной Парижской Академией наук. Он очистил фтороводород со всей тщательностью, установил новые электроды, включил ток и — ничего не получил. Оказалось, что помешала опыту слишком тщательная очистка исходного вещества: электролиз происходил лишь в присутствии гидродифторида калия KHF_2.

Спустя 20 лет за это открытие Муассан был удостоен Нобелевской премии по химии. Электролиз и поныне остается единственным способом получения фтора.

Фтор распространен в природе довольно широко. Его содержание в земной коре $6{,}25 \cdot 10^{-2}\%$ от общей массы. Свободный фтор в природе фактически не встречается. Основной его минерал — флюорит, или плавиковый шпат CaF_2; фтор входит также в состав фосфоритов, фторапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, криолита Na_3AlF_6.

Фтор — элемент, расположенный в таблице Менделеева «на полюсе» неметаллических свойств. Это самый активный, самый реакционноспособный окислитель. Даже *кислород* окисляется фтором. Химическая активность фтора такова, что *инертные газы* (криптон, ксенон, радон), долгое время считавшиеся не способными к каким-либо химическим реакциям, вступают в соединения с ним.

Чрезвычайная реакционная способность фтора объясняется особенностями строения его атома. Как

АЛЕКСАНДР ПОРФИРЬЕВИЧ БОРОДИН (1833—1887)



Русский химик, выдающийся русский композитор.

А. П. Бородин много раз слышал просьбы знаменитых химиков и музыкантов отказаться от одного из своих занятий. «Господин Бородин,— часто говорил студенту профессор *Н. Н. Зинин*,— поменьше занимайтесь романсами, на вас я возлагаю все свои надежды». «Займитесь музыкой»,— призывал уже известного профессора-химика композитор Н. А. Римский-Корсаков.

Но Бородин не мог жить без музыки и без химии. Работая в химической лаборатории итальянского города Пиза, в 1862 г. он получил первое ароматическое фторорганическое соединение — фтористый бензоил. Тогда же Бородин сочинил несколько музыкальных пьес.

В 1872 г. Бородин сообщил, что при исследовании химических свойств ацетальдегида им открыт новый тип реакций — альдольная конденсация. Она стала одним из классических методов химического синтеза новых кислородсодержащих органических соединений. По механизму альдольной конденсации образуются смеси различных природных сахаров из *альдегидов*. Этот способ используется также для синтеза важных *аминокислот*. Не менее плодотворен был 1872 год и для Бородина-композитора: в это время он написал первую часть Богатырской симфонии и отдельные сцены из оперы «Князь Игорь».

Творчество А. П. Бородина оставило яркий след и в искусстве, и в науке.



Фтор обладает исключительно высокой химической активностью, при нагревании реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной. Фтор взрывается даже в соприкосновении со снегом. Связь фтора с углеродом очень прочна. Это делает фторированные углеводороды исключительно стойкими. Фторпроизводные метана и этана — фреоны — служат хладоагентами в холодильниках.

Благодаря высокой летучести гексафторид урана используют для разделения изотопов урана. При недостатке фтора в организме человека развивается кариес зубов.

и у других галогенов, на внешней оболочке атома фтора 7 электронов: для создания устойчивой электронной конфигурации — октета — не хватает лишь одного. И этот электрон атом фтора «отбирает» у любых веществ, даже у кислорода, других галогенов. У них, как и у фтора, по 7 электронов на последней оболочке, но расположена она дальше от ядра, и оттого ядро слабее притягивает валентные электроны. Поэтому и *иод*, и *бром*, и даже *хлор* иногда могут проявлять положительную степень окисления, а фтор — очень редко.

Фтор реагирует почти со всеми простыми веществами, кроме гелия, аргона, неона, *азота* и *углерода* (в виде алмаза). В результате многих реакций с участием фтора выделяется большое количество тепла, а некоторые из этих реакций имеют характер взрыва.

Многие фторсодержащие вещества очень важны для современной науки и техники. Например, фтороводород (плавиковая кислота — его водный раствор) широко применяется в авиационной, химической, целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве *стекла* и некоторых *металлов*.

Плавиковый шпат CaF_2 (флюорит) — одна из важнейших *солей* плавиковой кислоты. Поскольку это достаточно распространенный минерал, его используют для получения HF и искусственного криолита — двойного фторида натрия и алюминия $3NaF \times AlF_3$. Криолит незаменим в производстве *алюминия*.

Для атомной энергетики важны соединения фтора с другими галогенами: ClF_3, BrF, BrF_5. С помощью этих соединений получают гексафторид урана UF_6 — единственное летучее соединение урана (температура *возгонки* всего 56,5° С). *Изотопы* урана разделяют, превратив урановые концентраты в летучий гексафторид.

Фтор вступает в реакции и с органическими веществами. Правда, на практике для таких реакций обычно используют не сам фтор, а его неорганические соединения. Из органических фторсодержащих соединений наибольшее значение приобрели фреоны, получающиеся из *углеводородов* при замене в их молекулах водородных атомов на фтор и хлор. Фреоны работают в холодильниках, в установках для кондиционирования воздуха. В домашних холодильниках охлаждение обычно достигается испарением в замкнутом пространстве холодильного агрегата одного из таких соединений — фреона-12 CF_2Cl_2.

Очень важно еще одно фторсодержащее органическое соединение — тетрафторэтилен C_2F_4. При *полимеризации* этого вещества образуется отличающийся чрезвычайной химической стойкостью фторопласт-4, или тефлон, впервые полученный в 1938 г. Царская водка — смесь концентрированных соляной и азотной кислот в пропорции 3:1 — растворяет почти все металлы, в том числе золото и платину. А на фторопласт-4 она практически не действует. За необычайную химическую стойкость это белое легкое вещество иногда называют пластмассовой платиной.

Х, Ц

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Химическая промышленность — одна из важнейших отраслей народного хозяйства.

Химическая промышленность включает следующие основные отрасли: горно-химическую, основную химию, производство красок, лаков, пластических масс, синтетического каучука и резинотехнических изделий, производство химических реактивов и особо чистых веществ, фотоматериалов, производство органических продуктов, химико-фармацевтическое производство.

Химические продукты, которые получают в промышленных масштабах для общественного потребления, разнообразны.

Начало производства в Европе основных химических продуктов (разумеется, в небольших количествах) следует отнести к XV в., когда стали возникать мелкие специализированные производства кислот, щелочей и солей, различных фармацевтических препаратов и некоторых органических веществ.

В России собственно химическим производством, получившим развитие в конце XVI — начале XVII в., было изготовление селитры и порохов, а также получение соды и серной кислоты.

И в наши дни серная кислота — один из важнейших химических продуктов, необходимая основа, в частности, такой важнейшей отрасли народного хозяйства, как производство минеральных удобрений, Сейчас ее получают на химических заводах контактным способом. В этом случае окисление SO_2 в SO_3 происходит на твердом контакте — катализаторе (см. *Катализ*). В качестве катализаторов сначала применялась платина, затем оксиды железа, а сейчас в основном оксиды ванадия с различными добавками — смешанный катализатор. Исходное сырье для получения серной кислоты — сернистый ангидрид SO_2, образующийся, в частности, в результате сжигания серного колчедана FeS_2.

Химическая промышленность в нашей стране опирается на мощную сырьевую и топливно-энергетическую базу: уникальные месторождения апатитов на Кольском полуострове, крупные запасы фосфоритов в Южном Казахстане (Каратау), Ленинградской области и других районах, запасы калийных солей на Урале, в Белоруссии и на Украине, ряд месторождений хлорида натрия — сырья для хлорной и содовой промышленности и др. Широко используется также нефтехимическое сырье — продукты переработки нефти, природный газ.

Отрасли химической промышленности имеются во всех крупных экономических районах нашей страны и представлены большим количеством производственных объединений: горно-химических — «Апатит», «Каратау», «Уралкалий», «Беларуськалий»; по производству минеральных удобрений — Невинномысское, Новомосковское, Воскресенское и др.

Химизация народного хозяйства — одно из основных направлений научно-технического прогресса, характеризующееся внедрением химических методов, процессов и материалов в различные отрасли народного хозяйства. Она способствует решению важных социально-экономических и научно-технических задач: выпуску новых, более совершенных средств производства и предметов народного потребления, повышению эффективности общественного производства. Поэтому в народнохозяйственных планах предусматривается опережающий рост химической промышленности. Так, в двенадцатой пятилетке (1985—1990) объем производства продукции этой отрасли возрастет на 30—32%.

Химизация обеспечивает расширение сырьевой базы промышленности, экономию природных ресурсов, улучшение качества и ассортимента материалов и изделий, снижение затрат на их производство, применение эффективных методов производства. Так, например, в перспективе повысится роль химизации в расширении топливно-энергетической базы за счет широкого внедрения различных методов переработки угля, применения в качестве моторного топлива таких продуктов, как метанол и углерод, и т. д. В металлургической промышленности применяются методы *химической технологии* (кислородное дутье, обогащение металлов и др.). В машиностроении широко применяются пластические массы в качестве конструкционных, изоляционных, декоративных и других материалов и т. п. В строительстве повсеместно используются конструкции из пластмасс, синтетического каучука и др.

Совершенствование химической технологии, позволяющей создавать вещества с заранее заданными свойствами, обусловливает ускоренное развитие производства современных конструкционных пластических масс и других полимерных материалов.

Развивается производство товаров бытовой химии, лакокрасочных материалов, красителей, текстильно-вспомогательных веществ, кинофотоматериалов, химических волокон.

Развитие химической промышленности тесно связано с увеличением производства продукции сельского хозяйства. Одна из важнейших задач химической промышленности — обеспечение сельского хозяйства минеральными удобрениями, химическими кормовыми добавками, химическими средствами защиты растений. В планах на тринадцатую пятилетку намечено довести в 1990 г. выпуск минеральных удобрений до 41—43 млн. т, химических средств защиты растений — до 440—480 тыс. т.

Каждое химическое производство имеет свои особенности, свою технологию, свои перспективы. Но общим и характерным для современной химической промышленности является интенсивное развитие



Центральный пульт управления цеха полиэтилена производственного объединения «Органический синтез».



Невинномысское производственное объединение «Азот».

всех ее отраслей, использование для ее развития новейших достижений науки и техники. Основные направления научно-технического прогресса в химической промышленности таковы:

1) разработка высокоэффективных технологических процессов, обеспечивающих комплексное и более полное использование сырья и энергетических ресурсов;

2) дальнейшее укрупнение мощностей агрегатов и технологических линий на основе новой технологии, более широкое применение прогрессивных технологических процессов, средств механизации и автоматизации;

3) создание высокоэффективных методов очистки сточных вод и выбросов в атмосферу;

4) разработка и широкое внедрение в промышленность автоматизированных систем управления технологическими процессами, производствами и отдельными предприятиями;

5) расширение ассортимента продукции как за счет новых ее видов, так и за счет модификации старых;

6) повышение качества продукции.

Развитие химической промышленности определяется в значительной степени совершенствованием химической техники, без которой невозможно повысить производительность труда и одновременно улучшить качество продукции, снизить ее себестоимость.

Важнейшее направление развития химической техники — повышение производительности и интенсивности работы аппаратов, оно может быть достигнуто увеличением размеров или совершенствованием работы аппаратов, а часто комбинацией того и другого.

Механизация трудоемких процессов, т. е. замена физического труда человека машинным, — одна из главных задач химической промышленности. На большинстве химических производств основные операции механизированы, но не всегда механизированы стадии загрузки сырья, выгрузки продуктов, транспортировки материалов.

Очень важным в химической промышленности ввиду ее вредности стало применение автоматизации и дистанционного управления производственными процессами, а именно использование приборов, позволяющих осуществлять производственный процесс без непосредственного участия человека, лишь под его контролем. Автоматизация — это высшая ступень механизации. Дистанционное управление — неполная автоматизация, когда человек управляет процессом на расстоянии, например с пульта управления. Особое значение имеет комплексная автоматизация с применением электронных вычислительных машин, которые получают информацию о ходе химического процесса от различных приборов-измерителей, а также устанавливают оптимальные условия и дают команду приборам-исполнителям. Так, в химическую промышленность входит кибернетика — наука об управлении. Одна из насущных задач развития химической техники — широкое применение автоматизированных систем управления технологией производства — АСУ ТП.

Замена периодических процессов производства непрерывными — также важное направление развития химической техники. Периодическим называют такой процесс, когда порция сырья загружается в аппарат, проходит там ряд стадий обработки, а затем выгружаются все образовавшиеся вещества. От

выгрузки продукта до загрузки новой порции сырья аппарат не работает. При таком процессе автоматизация затруднена, так как режим работы аппарата меняется. При этом повышаются энергетические затраты, и поэтому многие периодические процессы стараются заменить непрерывными. Непрерывным называется процесс, при котором поступление сырья в аппарат и выпуск продукции осуществляются непрерывно или систематическими порциями в течение длительного времени. Оборудование не простаивает, производительность аппаратов повышается. Такой процесс легче автоматизировать. В настоящее время большая часть промышленных химических процессов ведется непрерывно.

Комплексная автоматизация и механизация химических производств, внедрение автоматизированных систем управления, замена периодических производственных процессов непрерывными послужили основой для создания крупных предприятий по выпуску удобрений, химических волокон и нитей, синтетических смол и пластмасс, продуктов органического синтеза и производственных объединений в современной химической промышленности.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Природа химического взаимодействия на протяжении столетий была предметом размышлений многих поколений ученых и философов. В попытках разгадать тайну химического сродства веществ ученые сделали немало важных наблюдений, выдвинули множество интересных гипотез, но значительного успеха удалось добиться лишь с созданием в 1925—1927 гг. квантовой механики (см. *Квантовая химия*).

Согласно квантовомеханической теории, определенному расположению атомных ядер (см. *Атом*, *Электрон*) в пространстве отвечает некоторое распределение электронной плотности (рис. 1). При образовании молекулы электронные облака, соответствующие внешним, валентным, орбиталям атомов, перекрываются и между ядрами образуется некоторый отрицательный заряд, называемый зарядом перекрывания (рис. 2). Наличие значительной электронной плотности в межъядерном пространстве как бы «цементирует» молекулу, стягивая ядра к области перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов.

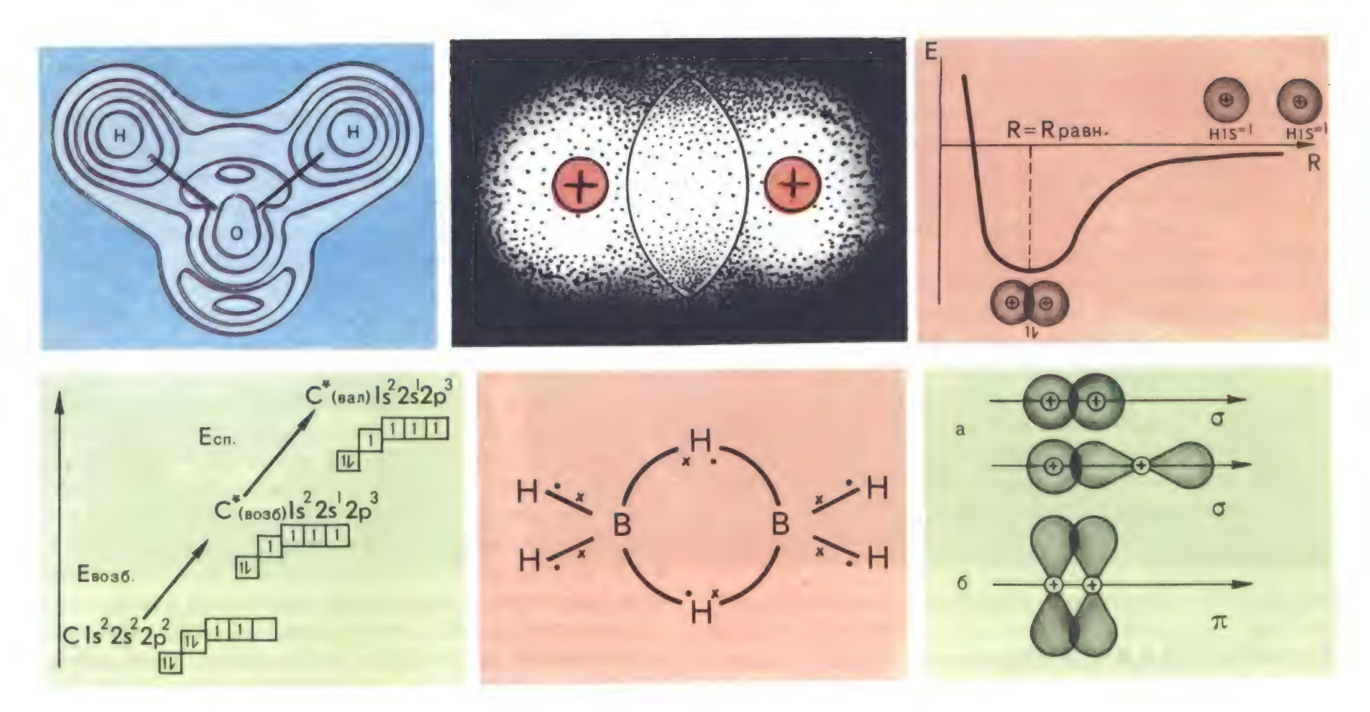
То, что принято называть химической связью, представляет собой взаимодействие атомов, энергия которого лежит в пределах от нескольких десятков до примерно 1000 кДж/моль. Так, в молекуле Cs_2 энергия связи составляет около 42 кДж/моль, тогда как в N_2 она порядка 940 кДж/моль. Однако энергетический критерий еще не дает возможности отличить химическую связь от других видов взаимодействий (например, от межмолекулярного, энергия которого может достигать 80 кДж/моль). Правильнее будет определить химическую связь исходя из электронного строения соединений, ибо при всем разнообразии типов химического взаимодействия его характерная черта состоит в перестройке электронных оболочек связывающихся атомов. В результате этой перестройки происходит коллективизация (обобществление) валентных электронов атомов (см. *Валентность*) и перенос заряда (если связь образуется между различными атомами). Причем обобществление валентных электронов особенно важно, так как образование химической связи только путем переноса заряда от одного атома к другому без коллективизации электронов в природе не осуществляется. Иными словами, чисто ионные связи не существуют, хотя ионная модель химического взаимодействия во многих случаях (например, для описания сильно полярных соединений, находящихся в твердом состоянии, NaCl, KBr и т. д.) оказывается весьма полезной и правильно отражает основные свойства веществ.

Итак, под химической связью следует подразумевать ковалентную связь, т. е. межатомное взаимодействие, сопровождающееся перестройкой валентных электронных оболочек атомов и коллективизацией электронов. Это определение позволяет охватить практически все случаи химической связи.

Как правило, ковалентная связь осуществляется локализованной (сосредоточенной) между двумя атомами парой электронов с противоположно направленными (антипараллельными) спинами (спин — собственный момент количества движения элементарных частиц), т. е. представляет собой двухэлектронную, двухцентровую связь (под «центром» понимают атомное ядро), сокращенно — ($2e^-$—2ц)-связь. Рассмотрим теперь более детально ковалентную связь в молекуле водорода (рис. 3). При ее образовании электронные 1*s*-облака (1*s*-орбитали) перекрываются и в пространстве между ядрами появляется некоторая дополнительная электронная плотность — отрицательный заряд перекрывания, стягивающий положительно заряженные ядра. Сближение ядер может происходить до тех пор, пока силы межъядерного отталкивания не будут уравновешены силами притяжения ядер к заряду перекрывания. Межъядерное расстояние, отвечающее равенству указанных сил, называется равновесным ($R_{равн}$) и принимается за длину химической связи. Энергия системы взаимодействия атомов по мере их сближения сначала падает, достигая минимума при $R = R_{равн}$, а затем возрастает, что свидетельствует о преобладании сил отталкивания между ядрами при сближении их на расстояние меньше $R_{равн}$.

Мы видим, что каждый валентный штрих в классической структурной химической формуле, как правило (но не всегда!), можно сопоставить с ($2e^-$—2ц)-связью. Поэтому число химических связей, образуемых данным атомом, зависит в первую очередь от количества имеющихся в нем неспаренных электронов. Однако зачастую атом в молекуле дает связей

Рис. 1. Определенному расположению атомных ядер в пространстве отвечает некоторое распределение электронной плотности. Рис. 2. Возникновение заряда перекрывания при образовании молекулы. Рис. 3. Изменение энергии атомов водорода при образовании ими молекулы. Рис. 4. Переход атома углерода в валентное состояние. Рис. 5. Химическая связь в молекуле диборана (символ «x» обозначает электроны атомов бора, символ «·» — электроны водородных атомов). Рис. 6. Способы взаимного перекрывания электронных облаков в пространстве (рис. 6а — σ-связь; рис. 6б — π-связь).



больше, чем у него имеется неспаренных электронов в основном (невозбужденном) состоянии. Как же образуются эти «дополнительные» связи? В качестве примера обратимся к соединениям углерода. В подавляющем большинстве случаев атом C образует четыре ковалентные связи, хотя в основном состоянии у него только два неспаренных электрона. Но если, затратив некоторую энергию, возбудить атом так, чтобы один из 2*s*-электронов перешел на свободную 2*p*-орбиталь, то число неспаренных электронов станет равным четырем (рис. 4).

Перевод атома в валентное состояние не сводится только к его возбуждению. Атому в молекуле, в отличие от свободного атома, отвечает хаотическое распределение ориентаций спинов неспаренных электронов. Учет этого обстоятельства требует добавки к энергии возбуждения атома ($E_{возб}$) энергии, связанной с переориентацией спинов ($E_{сп}$). Вклад $E_{сп}$ в суммарные затраты энергии, необходимые для перевода атома в валентное состояние ($E_{вал}$), весьма заметен и соизмерим с $E_{возб}$. Кроме того, электронные облака атома в молекуле могут быть так или иначе гибридизованы, чему также соответствует определенная энергия ($E_{гибр}$). Однако ее вклад в $E_{вал}$ обычно не превышает 20—60 кДж/моль, и им часто пренебрегают.

Все указанные энергетические затраты на перевод атома в валентное состояние компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Разумеется, если $E_{вал}$ очень велика, то она не может окупиться образованием дополнительных связей. Так, у атомов Cu, Ag и Au $E_{вал}$, отвечающая переходу *d*-электрона на свободную *p*-орбиталь

$$(n-1)d^{10}ns^1 \rightarrow (n-1)d^9ns^1np^1$$

довольно велика и максимальна у серебра. Возможно, с этим обстоятельством связан тот факт, что для Ag наиболее характерно одновалентное состояние, тогда как для Cu и Au — соответственно двух- и трехвалентное.

Переход атома в валентное состояние не единственный способ увеличения его валентных возможностей. Дополнительная (2e⁻—2ц)-связь может образоваться также, когда один партнер (донор) предоставляет имеющуюся у него «готовую» пару электронов, а другой (акцептор) — свободную ячейку (орбиталь). Получающаяся полярная ковалентная связь называется донорно-акцепторной. Хорошо известный пример — образование иона аммония:

$$\underset{\text{акцептор электронов}}{H^+} + \underset{\text{донор электронов}}{:NH_3} \rightarrow NH_4^+$$

Заметим, что донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной связи только своим происхождением, поэтому при рассмотрении «готовой» молекулы не имеет смысла различать эти два типа связи.

Валентные возможности атома могут увеличиваться также путем образования (2e⁻—3ц)-связей.

В этом случае два электрона в своем движении «охватывают» три ядра, как, например, в молекуле диборана B_2H_6 (рис. 5), где мостиковая связь B—H—B осуществляется двумя электронами. В молекуле B_5H_9 имеется $(6e^-—5ц)$-связь, охватывающая все пять атомов бора. Иными словами, движение электронов не всегда ограничено областью только двух ядер, электроны могут быть делокализованы по всей молекуле или по ее фрагменту (см. *Бензол*).

Несмотря на разнообразие типов химических связей, можно выделить три общих и наиболее важных их свойства. Прежде всего, валентные возможности атомов каждого элемента, т. е. его способность образовывать химические связи, строго упорядочены и ограничены, благодаря чему молекулы имеют определенный состав. Иначе говоря, химическое взаимодействие обладает свойством насыщаемости. Это первое важное свойство химической связи. Так, например, есть нейтральные молекулы H_2O, H_2O_2, радикалы OH, O_2H, но нет соединений состава H_3O_5, H_7O_{12} и т. д.

Второе важное свойство химической связи — ее направленность. Так как электронные облака имеют разную форму и ориентацию в пространстве (см. *Атом*), их взаимное перекрывание может осуществляться различными способами. В зависимости от симметрии образующегося облака перекрывания различают δ-и π-связи. При образовании δ-связи область перекрывания находится на линии связи (рис. 6а); π-связи возникают при перекрывании электронных облаков по разные стороны от этой линии (рис. 6б). Пространственное расположение δ-связи определяет геометрию молекулы. Часто, однако, химические связи образуются не «чистыми» электронными облаками, характерными для изолированных атомов, а «смешанными» или гибридными облаками атомов. При гибридизации n различных по форме и энергии облаков их первоначальная форма, энергия и ориентация изменяются и образуются n новых электронных облаков одинаковой формы и энергии, которые ориентированы в пространстве так, чтобы отталкивание между ними было бы минимальным. Иными словами, при гибридизации электронных облаков (орбиталей) атомов происходит как бы «выравнивание» их по форме и энергии.

И наконец, третье важное свойство химической связи — ее полярность. Связь между атомами разных элементов всегда в той или иной степени полярна, так как разные атомы имеют различную *электроотрицательность*. Например, в молекуле HCl электронная плотность смещена к атому хлора, потому что его электроотрицательность больше, чем у водорода. В результате на атомах образуются эффективные частичные заряды $H^{+0,18}Cl^{-0,18}$.

Рассмотренные выше понятия и представления лежат в основе современной теории химической связи. В настоящее время строение молекул и твердых тел методами квантовой механики изучает *квантовая химия*.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Химическая технология — наука о химическом производстве. Само слово «технология» состоит из греческих слов: «технос» — «искусство» или «ремесло» и «логос» — «наука».

Понятие *технология* включает в себя технологию механическую и технологию химическую. Процессы, в которых обрабатываемый материал подвергается механическим воздействиям, изменяющим его внешний вид или физические свойства, но не изменяющим его структуру и химический состав, относятся к механической технологии. Процессы, которые связаны с изменением химического состава материала, относятся к химической технологии. Например, обработка дерева для получения из него стройматериалов относится к механической технологии, а обработка дерева для получения из него бумаги, уксусной кислоты и других продуктов — к химической технологии. Процессы обработки металла ковкой, литьем, прокаткой для получения различных предметов и деталей относятся к механической технологии, а получение металлов из руд — к химической технологии.

Исходное вещество в химической технологии называют сырьем. Исходя из этого определение химической технологии звучит так: химическая технология — наука, изучающая способы переработки сырья в предметы потребления с наименьшими затратами сырья и энергии.

Понятие «сырье» в химической технологии важно также и для подразделения ее на два основных раздела. Первый — химическая технология минеральных веществ, которая рассматривает процессы переработки неорганического сырья. Второй раздел — химическая технология органических веществ, которая изучает процессы переработки сырья органического происхождения, например угля и нефти, продуктов жизнедеятельности животных и растительных организмов.

Предметом изучения химической технологии являются промышленные химические процессы, но эти процессы имеют место не только в *химической промышленности*; они могут лежать в основе и других отраслей промышленности: *металлургии*, нефтепереработки, производства строительных материалов и др.

Химическая технология рассматривает множество всевозможных химических промышленных процессов, которые происходят в разных условиях, проводятся по различным технологическим схемам. В основе каждого промышленного химического процесса лежит конкретная *химическая реакция* (или ряд реакций). Скорость реакции и определяет характер всего процесса в целом, а отсюда — и особенность построения, создания той или иной технологической схемы.

Скорость химических реакций изучает *химическая*

кинетика, и поэтому основные закономерности химической технологии основываются на применении законов химической кинетики. Исходя из этого, химические реакции в технологии можно классифицировать следующим образом:

1. Простые практически необратимые реакции; их равновесие (см. *Равновесие химическое*) смещено фактически полностью в сторону образования продуктов реакции при любых условиях, например:
горение угля: $C+O_2=CO_2+Q$,
горение серы: $S+O_2=SO_2+Q$,
обжиг колчедана (первая стадия в сернокислотном производстве):

$$4FeS_2+11O_2=2Fe_2O_3+8SO_2+Q.$$

2. Простые обратимые реакции. Например, образование оксида серы (VI) SO_3 при получении серной кислоты:

$$2SO_2+O_2\rightleftarrows 2SO_3+Q$$

При повышении температуры до 1100° SO_3 полностью разлагается.

3. Практически необратимые сложные реакции. Они протекают по аналогии с простыми реакциями с образованием нескольких продуктов; такие реакции могут идти как параллельно, так и последовательно. Пример — реакция окисления аммиака (использующаяся при получении азотной кислоты), которая может в зависимости от условий протекать разными путями:

$$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O+Q$$
$$4NH_3+4O_2=2N_2O+6H_2O+Q$$
$$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O+Q$$

4. Сложные обратимые реакции — такие же, как и простые, но идущие по разным направлениям. Здесь примерами могут служить многие органические превращения; например, при нагревании метана до высоких температур, выше 1000°, образуются кроме углерода (сажи) и водорода также и разные *углеводороды*, в частности ацетилен. При крекинге нефтепродуктов (см. *Нефтехимия*) протекает множество параллельных и последовательных реакций.

Реакции можно подразделить также на экзотермические и эндотермические (идущие с выделением или поглощением тепла); на гомогенные и гетерогенные (когда взаимодействие веществ происходит в одной фазе, или в разных, или на границе *фаз*); на каталитические и некаталитические (когда реакция может произойти в присутствии определенного вещества — катализатора (см. *Катализ*) — или ее протекание возможно без катализатора).

Основная задача химической технологии — осуществление химического процесса, разработанного в лаборатории, в крупном масштабе, в промышленности. Главной проблемой химической технологии всегда была и остается проблема масштабного перехода. Ясно, что условия протекания химической реакции в лаборатории (в колбе, пробирке, реторте) отличаются от промышленных. Поиски кратчайших путей от лабораторного опыта до производства в промышленном масштабе явились определяющими для развития химической технологии как науки.

В основу теории химической технологии легли законы химии, физики, математики, механики, гидравлики, гидродинамики, автоматики, кибернетики и других наук. Химическое производство оказывает значительное влияние на окружающую среду и человека. Поэтому химическая технология как наука неотделима от физической и экономической географии, от биологии и *экологии*. Вопросы охраны биосферы стоят в настоящее время особенно остро. Полностью понять закономерности, по которым развивается химическая технология, нельзя без знания экономики, общественных и производственных отношений. Наконец, химическая технология немыслима без развития соответствующей техники: техника в химическом производстве исключительно разнообразна и сложна. Таким образом, химическая технология — это наука синтетическая.

И все же главное в химической технологии — ее теоретические основы. Они позволяют осуществить химический процесс наивыгоднейшим образом: с наименьшими затратами энергии, материалов, с большей скоростью и с возможно большим выходом требуемого продукта. Чтобы рассчитать процесс, существует несколько методов, из которых следует выделить плодотворно развивающийся в настоящее время метод математического моделирования. Его стали применять сравнительно недавно — около 30 лет назад. Моделирование — изучение процессов на моделях с целью предсказать результаты их протекания в аппаратах заданной конструкции и любого масштаба. Для химической технологии моделирование — это и теоретическая основа, и метод решения проблем, связанных с разработкой химического процесса, сооружением аппаратуры, определением оптимальных условий и созданием систем комплексной автоматизации.

Главный агрегат любой химико-технологической схемы — реактор (например, печь, котел, ректификационная или поглотительная колонна, автоклав). Поэтому метод моделирования обращен в первую очередь на расчет и конструкцию такого реактора, в котором химический процесс проходил бы оптимально — в самом выгодном режиме. Химический реактор — сложная система, характеризующаяся физико-химическими, физическими и конструктивными параметрами. Разработка химических реакторов методом математического моделирования требует совместных усилий специалистов в области физической химии, химической технологии, математики, экономики и автоматизации, а также участия различных коллективов научно-исследовательских организаций и предприятий.

Таким образом, химическая технология использует методы и законы самых различных отраслей науки и техники.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Химическая физика — научная дисциплина, появившаяся на рубеже физики и *химии* в первой трети XX в. Она изучает явления и закономерности на основе познания строения *атомов* и *молекул*. Главное внимание уделяется количественным методам исследования, созданию теорий реакционной способности, физическим методам воздействия на *химические реакции*, изучению физических явлений, сопутствующих химическим реакциям.

Химическая физика выделилась из *физической химии* после того, как в химию пришли понятия атомной физики и квантовой механики, развитие которых чрезвычайно углубило физическую теорию строения вещества и позволило создать новые методы исследования химических реакций (см. *Квантовая химия*).

В качестве объектов исследования химической физики очень часто выбираются простые на первый взгляд реакции, например взаимодействие *водорода* с *кислородом* или *хлором*. Но изучение их на основе химической физики показало, что эти процессы очень сложны.

На этом пути открыты и изучены некоторые не известные ранее типы химических взаимодействий. Так,



НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЕНОВ (1896—1986)

Советский ученый, академик, один из основоположников *химической физики* и создателей теории разветвленных *цепных реакций*, глава отечественной научной школы по *химической кинетике*.

В 1916 г. в «Журнале Русского физико-химического общества» была опубликована статья студента Петроградского университета Николая Семенова «О столкновениях медленных электронов с молекулами», где впервые проявился интерес будущего выдающегося ученого к изучению превращений молекул. Но лишь спустя десять лет Семенов начал систематическое изучение превращений молекул при рассмотрении скоростей и механизмов нового класса реакций — цепных разветвленных.

Всё началось с того, что сотрудниками Семенова была поставлена поисковая тема — анализ реакции окисления паров *фосфора*, которая, как выяснилось, протекает лишь выше определенного значения давления *кислорода*. Ниже этого давления (названного впоследствии критическим) реакция мгновенно прекращалась. С удивлением наблюдали Н. Н. Семенов и его сотрудники в 1925 г. за тем, как при добавлении мельчайшего количества кислорода в газовой смеси при переходе через критическое давление кислорода (тысячные доли миллиметров ртутного столба) «мертвая» ранее смесь начинала бурно, со вспышкой реагировать. Аналогичным образом действовало добавление и столь же малого количества инертного газа — аргона. Вскоре было обнаружено и похожее действие изменения (увеличения) диаметра реакционного сосуда (критический диаметр).

Объяснение всех этих наблюдений было дано в конце 20 — начале 30-х гг. (независимо друг от друга) Н. Н. Семеновым и английским ученым С. Хиншелвудом в русле теории разветвленных цепных реакций. Эти реакции разветвляются, т. е. дают цепи на разных стадиях развития основной цепи. За счет разветвления они могут ускоряться, вплоть до взрыва («цепной взрыв», как назвал его Н. Н. Семенов в своей ставшей классической статье «К теории процессов горения», 1928). Н. Н. Семенов с сотрудниками в Ленинграде и С. Хиншелвуд в Оксфорде изучили механизм наиболее известных в то время цепных разветвленных реакций — окисления водорода, фосфора, оксида углерода (II) и др

В 1934 г. была опубликована монография Н. Н. Семенова «Цепные реакции». Она и ее перевод, вышедший в Англии спустя год под названием «Химическая кинетика и цепные реакции», стали настольными книгами ученых разных стран, интересующихся проблемами цепных реакций. В этих книгах содержались изложение теории цепных реакций и примеры их практического использования в науке и технике. В дальнейшем — с середины 30-х гг.— основными направлениями изучения цепных реакций были исследования их химического механизма и расширение сферы их применения в различных областях практики: физике, биологии, технике, медицине и др.

За научные изыскания в изучении цепных реакций Н. Н. Семенову и С. Хиншелвуду в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия.

Большая часть основополагающих исследований цепных реакций в нашей стране проводилась в созданном в 1931 г. при активном участии Н. Н. Семенова Институте химической физики, которым он руководил до конца своей жизни. Ныне этот институт носит его имя. Признанием высоких научных заслуг Н. Н. Семенова явилось присвоение ему званий дважды Героя Социалистического Труда, лауреата Ленинской и Государственных премий.

советский ученый *Н. Н. Семенов* и английский химик С. Хиншелвуд изучили цепные разветвленные реакции (см. *Цепные реакции*). Механизмы химических реакций в химической физике рассматриваются как совокупность элементарных процессов с участием *электронов, атомов, молекул, ионов, свободных радикалов*.

Для современной химической физики характерно применение многочисленных физических методов исследования, дающих глубокую и разнообразную информацию о механизме взаимодействия веществ, о структуре молекул и атомов. Среди проблем, которыми занимается эта наука,— такие первостепенно важные, как исследование *химической кинетики* реакции *горения* и взрыва, теоретический расчет скоростей реакций в газовой, жидкой и твердой *фазах*, изучение *катализа* в *гетерогенных и гомогенных системах*, выявление закономерностей *полимеризации* и т. д. Все шире развиваются исследования реакций, протекающих в экстремальных (особых) условиях — при сверхнизких или, наоборот, сверхвысоких температурах, например в плазме; в условиях глубокого вакуума или, напротив, под большим давлением; под действием лазерных излучений и т. п. Методы химической физики применяются при изучении многих биологических объектов и процессов, происходящих в живой природе.

Ведущий в нашей стране центр этой науки — Институт химической физики Академии наук СССР, основанный в 1931 г., которым долгие годы, со дня его основания руководил академик Н. Н. Семенов. В институте сосредоточены крупные научные силы, он оснащен первоклассной экспериментальной техникой.

ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТЕОРИЯ

В наиболее общем и систематическом виде теория химического строения (сокращенно ТХС) впервые была сформулирована русским химиком *А. М. Бутлеровым* в 1861 г. и впоследствии развита и дополнена им и его учениками и последователями (в первую очередь *В. В. Марковниковым*, А. М. Зайцевым и др.), а также многими зарубежными химиками (*Я. Г. Вант-Гоффом,* Ж. А. Ле Белем и др.).

Рассмотрим основные положения классической ТХС и прокомментируем их с позиции современной структурной химии.

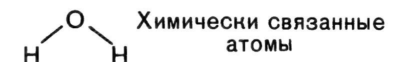
1. Каждый атом в молекуле способен образовывать определенное число химических связей с другими атомами.

Уже в первой половине XIX в. в химии сформировались представления о способности атомов соединяться друг с другом в определенных отношениях. По выражению Бутлерова, каждому атому «прирождено определенное количество силы, производящей химические явления (сродства). При химическом соединении потребляется... часть этой силы или все ее количество». Тем самым подчеркивались две особенности межатомного химического взаимодействия: а) дискретность — все присущее атому сродство полагалось как бы составленным из отдельных порций или, по Бутлерову, «отдельных единиц химической силы», что наглядно было выражено символикой валентных штрихов (например, H—O—H, H—C≡N и т. д.), где каждый штрих характеризовал одну химическую связь; б) насыщаемость — число образуемых атомом химических связей ограничено, в силу чего существуют, например, такие нейтральные молекулярные системы различной устойчивости, как CH, CH_2, CH_3, CH_4, но нет молекул CH_5, CH_6 и т. д.

Количественной мерой способности атома образовывать химические связи служит его валентность. Формирование в 1850-х гг. понятий *валентности* и *химической связи* послужило важнейшей предпосылкой создания ТХС. Однако до начала XX в. физический смысл валентного штриха, а следовательно, и природа химической связи и валентности оставались неясными, что приводило иногда к парадоксам. Так, изучая свойства *ненасыщенных углеводородов*, Бутлеров принял в 1870 г. идею немецкого химика Э. Эрленмейера о существовании в них кратных связей. Между тем оставалось неясным, почему кратная связь оказывалась менее прочной (склонной к реакциям *присоединения*), чем одинарная связь (в эти реакции не вступающая). Были и другие свидетельства неравноценности некоторых или всех химических связей в *молекуле*.

С созданием *квантовой химии* стало ясно, что каждому валентному штриху отвечает, как правило, двухцентровая двухэлектронная связь и что химические связи могут отличаться по энергии, длине, полярности, поляризуемости, направленности в пространстве, кратности и т. д. (см. *Химическая связь*).

Понятие о химической связи влечет за собой разделение атомов молекулы на химически связанные и химически несвязанные (см. рис.), из чего вытекает второе положение ТХС.



Химически не связанные атомы

2. Атомы в молекуле связаны друг с другом в определенном порядке, согласно их валентности. Именно «порядок химического взаимодействия», или, другими словами, «способ взаимной химической связи» атомов в молекуле, Бутлеров называл химическим строением. В итоге химическое строение, наглядно выражаемое структурной формулой (иногда также именуемой графической, а в последние годы — топологической), показывает, какие пары атомов химически связаны между собой, а какие нет, т. е. химическое строение характеризует топологию молекулы (см. *Молекула*). При этом Бутлеров специально подчеркивал, что каждому соединению отвечает только

одно химическое строение и, следовательно, только одна структурная (графическая) формула.

Рассмотренное положение ТХС в целом справедливо и сегодня. Однако, во-первых, далеко не всегда молекулярное строение можно передать одной классической структурной формулой (см. *Бензол*), во-вторых, в нежестких молекулах порядок связи атомов может самопроизвольно изменяться и довольно быстро (см. *Молекула*), и, в-третьих, современная химия открыла широкий круг молекул с «необычными» структурами (скажем, в некоторых карборанах атом углерода связан с пятью соседними атомами).

3. Физические и химические свойства соединения определяются как его качественным и количественным составом, так и химическим строением, а также характером связей между атомами.

Это положение является в ТХС центральным. Именно его утверждение в химии составило главную научную заслугу Бутлерова. Из этого положения вытекает ряд важных следствий: объяснение *изомерии* различием химического строения изомеров, идея о взаимном влиянии атомов в молекуле, а также раскрывается смысл и значение структурных формул молекул.

В 1874 г. ТХС обогатилась стереохимическими представлениями (см. *Стереохимия*), в рамках которых удалось объяснить явления оптической, геометрической и конформационной изомерии (см. *Изомерия*).

В современной химии термин «строение молекулы» понимают трояко: а) как химическое строение (т. е. топология молекулы); б) как пространственное строение, характеризующее расположение и движение ядер в пространстве; в) как электронное строение (см. *Молекула, Химическая связь*).

Таким образом, основное положение ТХС, с современной точки зрения, может быть представлено так: физические и химические свойства соединений определяются их количественным и качественным элементным составом, а также химическим (топологическим), пространственным (ядерным) и электронным строением их молекул.

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ БУТЛЕРОВ (1828—1886)



Русский химик, творец классической *теории химического строения* органических соединений, создатель крупнейшей отечественной школы химиков-органиков, академик Петербургской Академии наук.

После окончания гимназии в 1844 г. А. М. Бутлеров поступил в Казанский университет, где занялся изучением химии; слушал лекции известного химика-неорганика К. К. Клауса, проводил под его руководством первые экспериментальные работы. Но непреходящий интерес к химическим исследованиям пробудил у Бутлерова замечательный русский химик-органик *Н. Н. Зинин*. После окончания университета Бутлеров был оставлен на кафедре химии, а в 26 лет стал профессором химии Казанского университета.

В 1861 г. А. М. Бутлеров впервые сформулировал положения теории химического строения органических соединений. Ее разработка проложила основные пути развития *органической химии* в XIX—XX вв. Бутлеров ввел в науку понятие о химическом строении молекул, т. е. об определенной последовательности распределения связей между атомами. Проведенные под руководством Бутлерова исследования подтвердили правильность его теории. Наиболее ярко это проявилось при объяснении *изомерии*: различные свойства органических соединений одинакового состава обусловлены их разным химическим строением. В 1864 г. Бутлеров сообщил, что годом ранее он получил первый третичный бутиловый спирт — триметилкарбинол. Вскоре (1865) ученый синтезировал гомологи этого спирта, предсказанные им на основании теоретических положений (см. *Гомология*).

Дальнейшее развитие представлений об изомерии было тесно связано с работами Бутлерова. В 1864 г. он предсказал существование изомерии для предельных углеводородов — бутана и пентана. Спустя два года получил в лаборатории изобутан — первый предельный углеводород с разветвленной цепью, а затем и первый непредельный изомерный углеводород, предсказанный на основании теории химического строения,— изобутилен (см. *Химического строения теория*).

В 1867 г., действуя на синтезированный им ранее третичный бутиловый спирт серной кислотой, Бутлеров получил изобутилен и установил способность этого соединения к *полимеризации*. Ученый предсказал большое будущее полимеризации — «одной из самых замечательных синтетических реакций».

А. М. Бутлерову принадлежит важная роль в создании первой в России школы химиков-органиков, из которой вышли немало первоклассных ученых — *В. В. Марковников*, Д. П. Коновалов, *А. Е. Фаворский* и другие.

«А. М. Бутлеров — один из величайших русских ученых,— писал *Д. И. Менделеев*,— он русский и по ученому образованию, и по оригинальности трудов».

4. Химическое строение можно изучать химическими методами, т. е. анализом и синтезом.

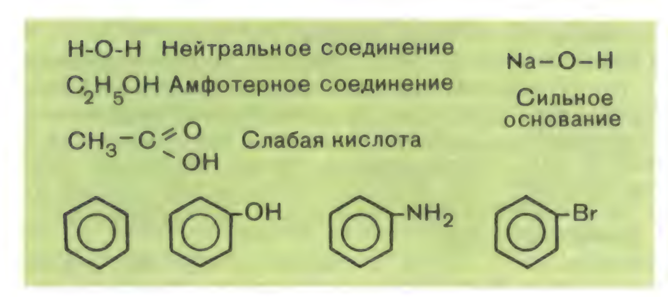
Развивая это положение, Бутлеров сформулировал ряд правил для «распознавания химического строения» и широко применял их в своих экспериментальных работах.

В настоящее время строение молекул изучают как химическими, так и физическими методами (см. *Спектральный анализ*).

5. Входящие в молекулу атомы, как химически связанные, так и несвязанные, оказывают друг на друга определенное влияние, что проявляется в реакционной способности отдельных атомов и связей молекулы, а также в других ее свойствах.

ТХС, как и всякая научная теория, основана на некоторых модельных представлениях, имеющих определенную область применимости и отображающих лишь отдельные стороны реальности. Так, говоря о ТХС, не следует забывать, что в действительности молекула представляет собой единую целостную систему ядер и электронов и выделение в ней отдельных атомов, функциональных групп, химических связей, неподеленных электронных пар и т. д. есть приближение. Но коль скоро это приближение оказалось эффективным при решении многообразных химических проблем, оно получило широкое распространение. Вместе с тем теоретическое, мысленное расчленение, структурирование целостного по своей природе объекта (молекулы) заставляет вводить в теорию дополнительные представления, учитывающие то обстоятельство, что выделенные молекулярные фрагменты (атомы, связи и т. д.) в действительности связаны и взаимодействуют друг с другом. С этой целью и была создана концепция взаимного влияния атомов (ВВА).

Свойства и состояние каждого атома или функциональной группы молекулы определяются не только их природой, но и их окружением. Например, введение OH-группы в молекулу может привести к различным результатам:



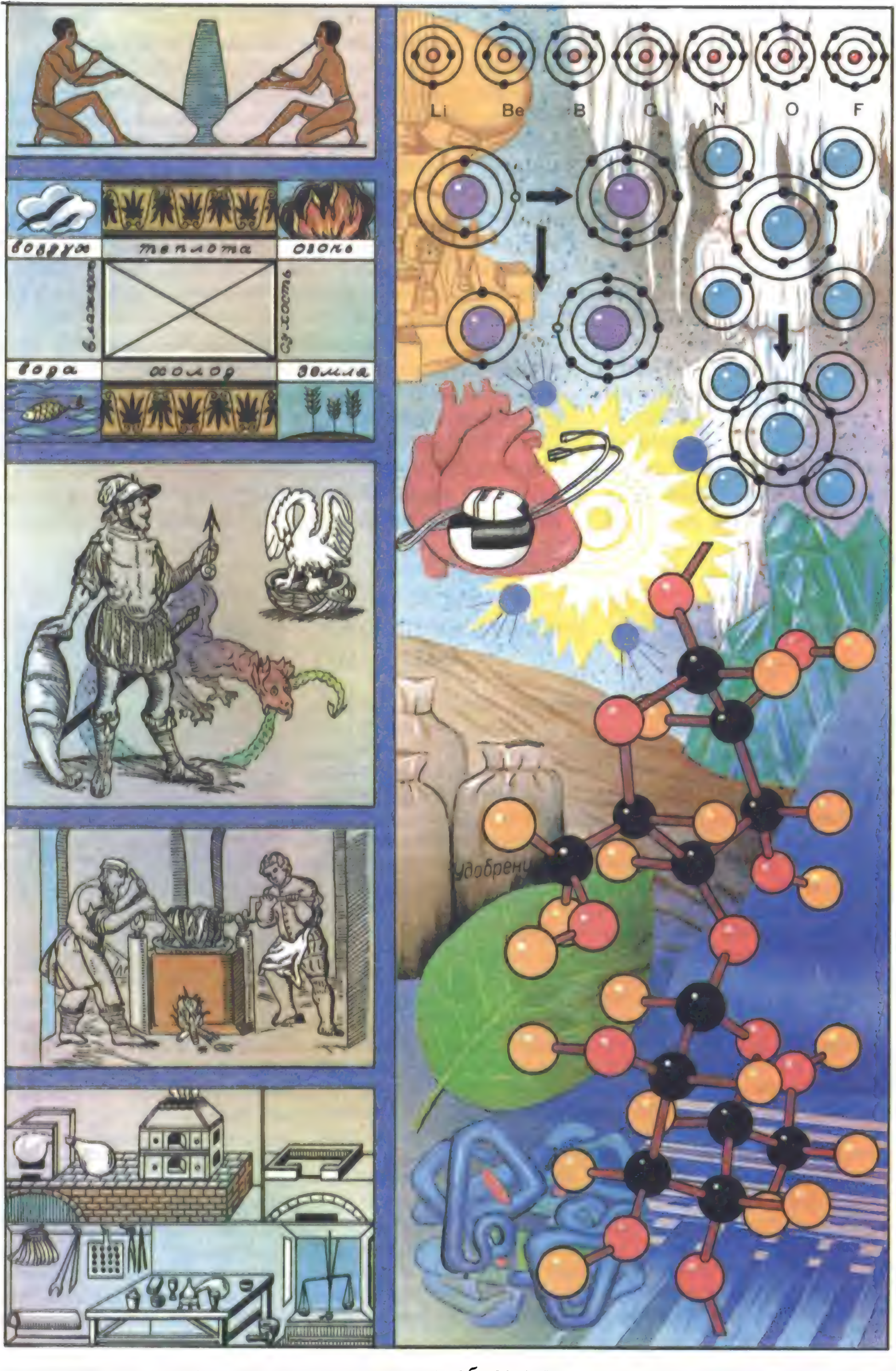
Поэтому при изучении характера и интенсивности влияния различных заместителей на свойства молекулы поступают так: рассматривают реакционные серии, т. е. ряд однотипных соединений, отличающихся друг от друга или наличием заместителя, или расположением кратных связей, например: $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$, $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ и т. д., или по каким-либо иным деталям строения. При этом исследуют способность веществ данной серии участвовать в однотипных реакциях, скажем, изучают бромирование фенола и бензола. Наблюдаемые различия связывают с влиянием различных заместителей на остальную часть молекулы.

Что касается органических соединений, то одной из их характерных особенностей является способность заместителя передавать свое влияние на цепи ковалентно связанных атомов (см. *Химическая связь*). Разумеется, и заместители испытывают на себе влияние остальной части молекулы. Передача влияния заместителя по σ- и π-связям приводит к изменению этих связей. Если влияние заместителей передается с участием σ-связей, то говорят, что заместитель проявляет индуктивный, или I-эффект. При наличии в цепи π-связей они также поляризуются (I_π-эффект). Кроме того, если в цепи имеется система сопряженных кратных связей (—C=C—C=C—) или заместитель с неподеленной электронной парой при кратной связи ($CH_3{-}\ddot{O}{-}CH{=}CH_2$) или при ароматическом ядре ($H\ddot{O}{-}C_6H_5$), то передача влияния происходит по системе π-связей (эффект сопряжения, или C-эффект), при этом электронное облако частично смещается в область соседней σ-связи. Например, такие заместители, как —Br, —Cl, —OH, $—NH_2$, имеющие неподеленные электронные пары, являются донорами π-электронов. Поэтому говорят, что они обладают +C-эффектом. В то же время они смещают к себе электронную плотность по σ-связям, т. е. обладают —I-эффектом. Для —Br, —Cl преобладает I-эффект, для —OH и $—NH_2—$, наоборот, +C-эффект. Поэтому, скажем, в феноле π-электронная плотность на бензольном ядре больше, чем в бензоле, что облегчает протекание в феноле (по сравнению с бензолом) реакций электрофильного *замещения*.

Теория химического строения широко используется также и в *неорганической химии*, в особенности после создания *А. Вернером* в 1893 г. координационной теории (см. *Координационные соединения*).

ХИМИЯ

Химия — одна из важнейших областей естествознания, сыгравшая огромную роль в создании современной научной картины мира. Обычно ее определяют как науку, которая изучает вещества и их превращения. Этому определению нельзя отказать в справедливости, хотя оно не совсем точно. Ведь физика тоже изучает вещества и их превращения, разумеется, своими специфическими методами и в своих собственных целях. В химии же свойства простых и сложных веществ выявляются и проявляются в ходе тех химических взаимодействий, в которых эти вещества участвуют. Поэтому химическими превращения-



Слева (сверху вниз): Древнеегипетские стеклодувы. Диаграмма древнегреческого ученого IV в. до н. э. Аристотеля «Четыре стихии и их взаимоотношения». Алхимический знак железа и другие алхимические символы. Одна из стадий крашения тканей (по гравюре XVI в.). Печи и приборы пробирной лаборатории XVIII в.
Справа (сверху вниз): Электронные оболочки атомов химических элементов первого периода. В основе химических процессов лежат химические реакции (на рисунке показаны реакции образования молекул LiF и CH_4). Часть пространственной структуры формулы одного из полимеров — целлюлозы. На рисунке проиллюстрированы некоторые из многочисленных отраслей современной химии. Примеры практического применения ядерной химии; ядерный реактор; искусственное сердце, в котором в качестве источника энергии используется плутоний-238. Геохимические процессы лежат, в частности, в основе производства химических удобрений. Биохимия изучает широкий круг вопросов — от закономерностей биохимических процессов, протекающих в человеческом организме, до получения искусственных волокон и т. п.

ми являются такие, в результате которых образуются новые химические индивидуумы со своими характерными свойствами. Все химические превращения обязательно связаны с перестройкой внешних электронных оболочек атомов элементов, участвующих в реакциях, тогда как внутренние оболочки и атомное ядро остаются незатронутыми.

Ныне в сферу действия химической науки вовлечены примерно 100 доступных для химических исследований элементов (существующих в природе и полу-

ченных посредством ядерного синтеза) и их самых разнообразных соединений.

Хотя с различными химическими превращениями человек имел дело еще в древние времена, становление химии как самостоятельной науки — со своими целями и задачами, с собственным арсеналом понятий и терминов — фактически начало происходить во второй половине XVIII в. Это становление подготавливалось исподволь, на протяжении многих столетий. Первоначальные сведения о химических явлениях и процессах накапливались в результате практической деятельности людей — в ходе выплавки металлов, изготовления стекла и керамики, изготовления и крашения тканей, получения различных продуктов питания и т. д. В этом плане историки науки часто используют термин «ремесленная химия». Конечно, она еще не была наукой, а лишь своеобразным сводом определенных химических приемов и рецептов. Некоторые задатки будущей химии сформировались и в период господства *алхимии*. Хотя алхимики преследовали мистические цели, им принадлежали и многие важные практические достижения: они предложили способы разложения различных руд и минералов, получили некоторые необходимые реактивы (например, азотную, серную и соляную кислоты, царскую водку, ряд солей и щелочей), изобрели приборы, необходимые для химических исследований (колбы, реторты, нагревательные печи), описали такие процессы, как прокаливание, перегонка, дистилляция, растворение и осаждение. Далее внесла свой вклад в фундамент будущей химической науки и ятрохимия — область знаний, которая, в частности, ставила целью изготовление различных лекарств для лечения людей.

XIV—XVI века вошли в историю человечества как эпоха Возрождения. Для нее характерен расцвет многих наук — механики, математики, физики. Что касается химии, то она лишь начала осознавать свое истинное место в системе человеческих знаний.

В XVII столетии засверкали имена многих ученых, которые своими идеями и трудами подготавливали приобретение химией статуса определенной области



РОБЕРТ БОЙЛЬ (1627—1691)

Английский физик и химик, один из творцов научной *химии*, создатель и многолетний президент Лондонского королевского общества.

«Бойль делает из химии науку»,— так оценил Ф. Энгельс вклад великого английского ученого в становление химии.

Уже в первой химической работе — книге «Химик-скептик» (1661) молодой ученый высказал мнение, что химия имеет собственные цели и задачи, а не является собранием методов приготовления лекарств или извлечения и превращения металлов. Главной задачей химии, по мнению Бойля, является ответ на основной вопрос, волновавший ученых на протяжении многих веков: из чего состоит материальный мир, как состав веществ влияет на их свойства? Бойль считает, что все тела окружающего мира состоят из «элементов» — мельчайших экспериментально обнаруживаемых частей вещества. «Элементы» Бойля отличаются от фантастических «элементов» — «качеств», «начал», «принципов» алхимиков и ятрохимиков (см. *Алхимия*) не только материальностью, но и составом. Они состоят из более мелких частиц — прообразов современных атомов («первичных частиц») и молекул («корпускул»). «Элементы состоят из определенных и первичных соединений мельчайших частиц материи». В этом определении содержится идея столь естественного для нас сейчас вывода: элементы состоят из атомов. Корпускулярная теория Бойля, по существу, была первой научной теорией состава вещества (см. *Атомно-молекулярное учение*). Хотя в этой теории отсутствовала важнейшая характеристика вещества — масса, значение корпускулярной теории Бойля для развития химии велико. Она позволила рассматривать реальный состав и анализировать химические свойства конкретных веществ. Не удивительно, что Бойль ввел понятие «химический анализ».

Работы Бойля обогатили разные области химии: исследованные им реакции и открытые вещества широко использовались в практике. Мало изменений претерпели предложенные Бойлем приборы для определения объемов газов и жидкостей. Каждый современный химик, определяя кислотность раствора лакмусовой бумажкой, повторяет опыты Бойля.

Развитие науки стимулировали даже те работы Бойля, в которых он не мог дать удачного объяснения наблюдениям. Например, результаты изучения им *горения*, переосмысленные 100 лет спустя французским химиком *А. Л. Лавуазье*, легли в основу антифлогистонной кислородной теории. Обнаружение условий свечения *фосфора* привлекло внимание многих поколений химиков и физиков к этому явлению. Общая теория этого сложного процесса была дана лишь в XX в.

познания. Французский физик П. Гассенди ввел понятие «молекула», которое обозначало соединение «атомов». Его соотечественник Ж. Рей установил: при прокаливании металлов их вес увеличивается. Англичане Р. Гук и Дж. Майов значительно обогнали время, сформулировав правильные представления о процессах *горения* и дыхания. Голландский естествоиспытатель Я. ван Гельмонт ввел термин «газ» (от греческого слова «хаос») и фактически впервые наблюдал выделение углекислого газа. Французский ученый Н. Лемери́ написал первый фундаментальный учебник «Курс химии», в котором четко определил химию как искусство разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах, существующих в природе,— минералах, растительных и животных телах.

Выдающегося английского естествоиспытателя *Р. Бойля* Фридрих Энгельс назвал создателем научной химии: «Бойль делает из химии науку». Книга Бойля, называвшаяся «Химик-спектик» (увидела свет в 1661 г.), критически пересматривала многие прежние химические воззрения. Главная заслуга ученого состояла в том, что он стал рассматривать химические элементы не как некие отвлеченные понятия, а как реально существующие минеральные вещества. Он считал: в действительности химических элементов может быть много — и тем самым нацеливал на их поиск в природе. Бойль дал и определение элементов как простых тел, не составленных друг из друга, а являющихся составными частями всех смешанных (сложных) тел. И наконец, Бойль широко ввел в практику химический анализ как главный метод изучения состава веществ. Бойля даже считают основоположником *аналитической химии*. Столетие спустя именно химико-аналитический метод стал приносить обильные плоды в виде большого числа открываемых химических элементов.

Анализ позволил химии решать одну из ее важнейших задач: изучать, что из чего состоит. Так возникло учение о составе *химических соединений*. Позднее возникли проблемы познания их свойств и строения. Этот классический «треугольник познания»: со-



МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛОМОНОСОВ (1711—1765)

Великий русский ученый-энциклопедист, первый русский академик.

Ломоносов оказал громадное влияние на развитие науки и культуры России. Он и поэт, который открыл новые способы стихосложения, и художник, создатель грандиозных мозаичных панно, и автор первого учебника древней истории России, и картограф, и географ, и геолог. Один из выдающихся естествоиспытателей своего времени, Ломоносов известен также, как автор книг по *металлургии*, как талантливый инженер, педагог, один из создателей первого в стране Московского университета (1755). Основными достижениями Ломоносова в области естественных наук, в первую очередь *химии*, были материалистическое истолкование химических явлений, широкое введение физических методов и представлений, создание корпускулярной теории и общая формулировка *закона сохранения массы веществ и движения.*

Талантливому крестьянскому сыну удалось поступить учиться в Москве в Славяно-греко-латинскую академию. В год ее окончания (1735) Ломоносов, как один из лучших учеников, был послан в Петербург, а в 1736 г.— в Германию для изучения металлургии и горного дела. В 1741 г. он вернулся в Россию естествоиспытателем, интересующимся наиболее важными проблемами физики и химии.

В 1740-х гг. Ломоносов разработал корпускулярную теорию строения вещества, отдельные положения которой предвосхитили представления *атомно-молекулярного учения*. Атомы он назвал «элементами», а молекулы — «корпускулами» «Корпускулы разнородны,— считал Ломоносов,— когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе: от этого зависит бесконечное разнообразие тел».

В своем произведении «Размышления о причине теплоты и холода» (1744) Ломоносов показал, что теплота — это не особая жидкость, как считалось ранее, а результат движения частиц («корпускул»), которое прекращается лишь при достижении «низшего градуса холода» (так он называл температуру абсолютного нуля).

В 1750-е гг., работая в Петербурге в химической лаборатории Академии наук, созданной благодаря его многолетним усилиям, Ломоносов изучал действие кислот на металлы, разрабатывал способы получения минеральных красок и цветных стекол из отечественного сырья, проводил анализы состава солей и минералов, создавал русский «химический язык».

Подводя итог своим многочисленным естественнонаучным исследованиям, в 1760 г. он предложил общую формулировку закона сохранения вещества и движения: «...все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения...»

став — строение — свойства определил основное содержание химии фактически вплоть до нашего времени.

На рубеже XVII и XVIII вв. немецкий химик Г. Шталь предложил так называемую теорию флогистона,— по существу, первую химическую теорию. Хотя она и оказалась ошибочной, но позволила систематизировать процессы горения и обжига (кальцинации) металлов, объяснив эти процессы с единой точки зрения. Шталь считал, что различные вещества и металлы содержат в своем составе особое «начало горючести» — флогистон. При прокаливании металлы теряли флогистон, превращаясь в оксиды, т. е. процессы окисления заключались в потере окислявшимися веществами флогистона. Напротив, в ходе процессов восстановления оксиды приобретали флогистон, вновь становясь металлами. Критика учения о флогистоне во многом способствовала развитию химического мышления.

Выдающимися достижениями русского ученого-энциклопедиста *М. В. Ломоносова* в области естествознания, и в частности химии, являются материалистическое толкование химических явлений, создание корпускулярной теории веществ, формулировка основополагающего закона природы — *закона сохранения массы веществ и движения.*

В середине XVIII в. на авансцену вышла так называемая пневматическая химия, изучавшая газы с химической точки зрения. Одним из выдающихся ее достижений стало открытие *кислорода.* Понимание его природы как самостоятельного газообразного химического элемента позволило *А. Лавуазье* развенчать концепцию флогистона и сформулировать кислородную теорию *горения* и дыхания. Вместе с крупными достижениями химического анализа это событие положило начало первой химической революции. Эту революцию трудно ограничить четкими временными рамками. В последние десятилетия XVIII в. начал развиваться количественный подход к изучению химических процессов, была разработана первая номенклатура химических названий; А. Лавуазье предложил «Таблицу простых тел», которая, по существу, стала первой систематикой известных к тому времени (1789) химических элементов.

Важнейшей составляющей первой химической революции стала атомистика *Дж. Дальтона.* В самом начале XIX в. он четко сформулировал основы атомистического учения: тождественность атомов одного

АНТУАН ЛОРАН ЛАВУАЗЬÉ (1743—1794)



Выдающийся французский химик, один из создателей научной *химии*, академик Парижской Академии наук.

Интерес к естественным наукам проявился у Лавуазье еще в юности. Но Антуан не смог нарушить семейной традиции: он стал заниматься на юридическом факультете Парижского университета и лишь в свободное время, которое оставалось после трудных занятий, слушал лекции по физике, химии, геологии, минералогии. Стремление к тщательному количественному измерению различных условий, влияющих на протекание химических реакций, мастерство тонкого экспериментатора и желание раскрыть наиболее общие закономерности природы — основные черты творческого метода Лавуазье — сформировались у него еще в годы учебы.

В 70-х гг. XVIII в. Лавуазье приступил к решению наиболее важной проблемы химии — изучению процессов *горения* и дыхания, которые рассматривали тогда с позиции теории флогистона, носителя «горючести» тел.

Ученому потребовалось около двух десятилетий напряженной работы, чтобы доказать несовершенство этой теории. Он провел многочисленные количественные анализы продуктов реакций и установил, что горение — это не разложение «горючих веществ» с выделением флогистона, а соединение веществ с *кислородом.* По словам Ф. Энгельса, Лавуазье «впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистонной форме стояла на голове». В 1783 г. Лавуазье привел доказательства сложной природы *воды.* Оказалось, что самое распространенное на земле вещество представляет собой оксид «горючего воздуха» (*водорода*).

«Горючий воздух» Лавуазье обнаружил и в составе продуктов сгорания «животных и растительных тел», как называли тогда органические соединения. Он выяснил, что главными частями этих веществ являются *углерод, водород* и *кислород.* Тем самым Лавуазье заложил основы анализа органических соединений, что создало предпосылки для возникновения в XIX в. *органической химии.*

В 1789 г. Лавуазье опубликовал «Начальный курс химии», в котором была приведена «таблица простых тел». В этот список простых веществ вошли 23 элемента (кислород, азот, водород, сера, фосфор, углерод и т. д.) и некоторые соединения (известь, глинозем, кремнезем и т. д.).

В новой, научной химии место таинственных трансформаций «начал» заняли реакции реальных химических элементов и их соединений, рассматриваемые на основе закона сохранения вещества и движения

и того же вещества; способность различных атомов соединяться в различных соотношениях; абсолютную неделимость атомов. Наконец, Дальтон ввел фундаментально важное понятие атомного веса, т. е. практически первый измеримый количественный параметр, характеризующий атом. Ф. Энгельс вполне справедливо полагал, что «новая эпоха начинается в химии с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной химии)» (см. *Атомно-молекулярное учение*).

Первая химическая революция имела основным своим результатом создание *атомно-молекулярного учения*. Под его прямым и непосредственным влиянием проходило развитие химии на протяжении всего XIX столетия. Химия полностью обрела статус самостоятельной науки в ряду других естественных наук. Она создала свои специфические понятия и термины; ее практическое значение с каждым годом все отчетливее осознавалось; она становилась предметом преподавания во многих учебных заведениях. Во многих странах возникали химические общества, появлялись новые химические журналы.

К началу 1890-х гг. сформировалась та совокупность химических знаний, которая составила так называемую классическую химию. Она достаточно четко подразделялась на четыре фундаментальных раздела: *неорганическую, органическую, физическую* и *аналитическую химии*. К краеугольным камням классической химии относились, в частности, учение о периодичности; учение о строении органических соединений; учение о *координационных соединениях*; учение о *валентности*; учение о химическом процессе (включающее проблемы кинетики и катализа); учение о *растворах* (вместе с теорией *электролитической диссоциации*). Достаточное развитие получили аналитические методы. Таким «богатством» располагала химия на исходе XIX в. Но на пути ее дальнейшего развития вставали вполне определенные трудности и преграды.

Дело в том, что первая химическая революция уже в значительной степени исчерпала себя. Атомно-молекулярное учение достигло больших высот развития, но ведь никто не знал, как устроен *атом*. Никакой заслуживающей внимания модели его строения наука прошлого столетия предложить не могла. А без этого знания многие фундаментальные теории и идеи химии не могли получить необходимого объяснения и обоснования. В том числе учение *Д. И. Менделеева* о периодичности свойств элементов (см. *Периодический закон химических элементов*), *химического строения теория А. М. Бутлерова*. Поэтому становилась неизбежной новая, вторая революция в химии. Ее основное содержание составила разработка учения об атоме (см. *Атом*). Оно стало своеобразным «знаменем» новейшей химии, химической науки XX в., подобно тому как компасом химии прошлого века было атомно-молекулярное учение.

Попробуем теперь вкратце охарактеризовать основные особенности новейшей химии. Что же представляет ныне эта область человеческого знания?

Первая отличительная черта новейшей химии — химия оказывается мощной «производительной силой». И не в том очевидном смысле, что она производит обширный ассортимент самых разнообразных практически важных продуктов. Она синтезирует, извлекает из природного сырья, растительных и животных организмов огромное количество новых химических соединений. Тем самым химия порождает непрерывно и в массовом масштабе объекты своего исследования, и, видимо, о каких-либо пределах получения новых соединений нет смысла ставить вопрос. Каждую неделю становятся известными более десятка не известных ранее химических индивидуумов. Правда, лишь очень немногие «новорожденные» соединения получают путевку в практику: в основном они имеют теоретический интерес. Но вот что особенно важно: получение новых соединений проводится, как правило, по заранее разработанному плану. Исследователь уже заранее, хотя бы в общих чертах, видит цель эксперимента.

С этой чертой связана весьма тесно вторая черта новейшей химии — решение задачи получения веществ с заранее заданными свойствами. Такими, которые характеризуются необходимыми параметрами, удовлетворяющими определенным потребностям практики. Конечно, даже на заре своего существования химия преследовала цели извлечения и получения веществ, практически ценных. Но все это делалось, разумеется, ощупью: достаточная осмысленность начала приобретаться в XIX в. Ныне поставленная задача решается с начала до конца осмысленно: выбираются наиболее рациональные методы синтеза и способы проведения эксперимента; при предварительных расчетах нередко прибегают к помощи ЭВМ. Между прочим, без широкого получения веществ с заданными свойствами современная научно-техническая революция не могла бы развиваться столь стремительно...

Однако, очевидно,— говорим мы о синтезе «просто» веществ или веществ с необходимыми свойствами — сама постановка задачи должна широко опираться на теорию. На самую современную строгую научную теорию, притом такую, которая дает реальные возможности прогнозировать. А отсюда — третья характерная черта новейшей химии — наличие у нее фундаментальных теоретических основ. Одна из основ — учение о строении атома и *химической связи* с многочисленными следствиями. Теоретический аппарат химии включает также многоплановое учение о химическом процессе, объединившее в себе современные представления о *химической кинетике*, *катализе* и реакционной способности. Без широчайшего использования физических и математических знаний современному химику делать нечего. Ныне сплошь да рядом говорят о «физикализации» и «математизации» химии. А это означает, что новейшая химия, безусловно, может быть отнесена к разряду точных наук. Кстати, само возникновение новейшей химии нередко

связывают с появлением и стремительным развитием квантовомеханических методов исследования (см. *Квантовая химия*).

Химия начала процесс своего осознания с анализа минералов. Фактически вся история классической и новейшей химии — это история становления и развития самых разнообразных аналитических методов: химических, физико-химических и физических. Высокой чувствительности достиг *спектральный анализ* в самых разных своих направлениях и приложениях. Следы примесей в исследуемых материалах позволяет определять радиоактивационный анализ. В арсеналах лабораторий — методы ЭПР (электронного парамагнитного резонанса), ЯМР (ядерного магнитного резонанса), радиоспектроскопия, масс-спектроскопия, спектрофотометрия. Этот перечень не составляет труда продолжить. Названные методы позволяют изучать тончайшие особенности строения молекул и механизмов протекания химических реакций. С каждым годом химия становится все более и более «зрячей». И отсюда следует четвертая черта новейшей химии — широкое использование аналитических методов. Ученые затрудняются дать вполне однозначное определение *аналитической химии*, настолько всеобъемлющей и всепроникающей научной дисциплиной стала она в наше время.

В новом свете ныне предстают и три других фундаментальных раздела химической науки: *неорганическая, органическая* и *физическая химия*. Все более и более размываются границы между неорганикой и органикой. Вот два обширных класса химических соединений: элементоорганические и координационные. Их количество стремительно возрастает. Между тем многие из них не так-то просто отнести к неорганическим или органическим. Химики-органики включают в сферу своих интересов все большее число элементов. В то же время неорганики синтезируют постоянно новые координационные соединения с органическими лигандами. Многие аналитические методы с одинаковым успехом используются в обоих фундаментальных разделах химии.

Наблюдается дифференциация (дробление) химии на отдельные самостоятельные химические дисциплины — и в этом состоит пятая характерная черта новейшей химической науки. Современная *неорганическая химия* включает в себя «химии» как отдельных элементов, так и их совокупностей. Привычными стали, например, понятия: химия *азота*, химия *фосфора*, химия *фтора*, химия *урана*; исследования некоторых наиболее важных элементов достигли такого размаха, что оформились в самостоятельные подразделы неорганической химии. А ведь есть еще химия редких элементов и химия *редкоземельных элементов*, химия *трансурановых элементов* и химия *инертных газов*. Наконец, обрели самостоятельность и направления, изучающие отдельные классы неорганических соединений,— химия *гидридов*, химия *карбидов* и т. д.

Еще более «пестрая» картина в *органической химии*. Назовем *белки, жиры, углеводы, ароматические* и *алифатические соединения*, насыщенные и ненасыщенные соединения, *ферменты* и *гормоны*, терпены и *полимеры*. У каждого класса из этих соединений — своя, самостоятельная химия.

Дифференциация химии — веяние времени. Объем накапливаемой химической информации поражал воображение еще в середине прошлого века. Ныне он поистине безбрежен. Поэтому даже самый высокоодаренный химик не может быть специалистом-химиком «широкого профиля», как это было присуще некоторым величайшим ученым в первой половине XIX в. Он даже не может «охватить» всю органику или неорганику. Даже в отдельной химической дисциплине он не всегда одинаково уверенно ориентируется от А до Я. А потому узкая специализация в новейшей химии, как и вообще в науке, неизбежна.

Мы не сказали еще о *физической химии*. Как фундаментальная химическая наука, она оформилась в 1880-х гг., объединив в себе такие направления исследований, как *электрохимия, термохимия*, учение о кинетике, учение о катализе, учение о растворах наряду с развившимся теоретическим аппаратом *химической термодинамики*. В XX в. она также испытала процесс дифференциации, когда от классических дисциплин физической химии отпочковывались новые. Но в то же время возникли и совершенно новые: радиохимия, радиационная химия, плазмохимия и ряд других. Физическую химию иногда считают плодом тесного взаимодействия, интеграции химии и физики. С этим представлением нельзя целиком согласиться. Однако процесс взаимопроникновения естественных наук в нашем столетии развивался интенсивно. Примером такого рода «интегрированных» наук могут служить *биохимия*, геохимия, биогеохимия, космохимия. Поэтому тенденцию химии вкладывать накопленные ею знания в развитие других наук можно рассматривать как еще одну, шестую ее характерную черту.

Как и другие области знаний, химия переживает информационный взрыв. Объем новой химической информации возрастает прямо-таки в геометрической прогрессии. В настоящее время в мире выходит более 250 химических журналов, которые публикуют результаты, достигнутые химиками разных стран. Сведения о достижениях химии публикуются и в журналах более общего профиля. Издаются многие сотни монографий по химии. Чуть ли не каждую неделю происходят съезды и конференции по различным химическим проблемам. Чтобы как-то облегчить исследователям ознакомление с информацией по химии, во многих странах мира выходят специальные реферативные журналы. Все большую роль играет компьютерная обработка информации.

Вот, пожалуй, основные особенности химической науки нашего времени. Науки, без которой немыслима современная цивилизация. Науки, которая кормит, поит, одевает, обувает, строит, добывает полезные ископаемые, позволяет покорять космос и опускаться на дно океана, создавать материалы, которые

не знает природа. В содружестве с другими науками она помогает все глубже постигать тайны мироздания.

...Душу химии составляют химические реакции. Они протекают в различных условиях. Одни — на холоде, другие — при комнатной температуре, третьи — при небольшом нагревании, четвертые — при высоких температурах. Одни реакции происходят мгновенно, иногда со взрывом. Другие в обычных условиях или вообще не идут, или протекают чрезвычайно медленно, но их можно ускорить с помощью катализаторов. В перечне современных химических дисциплин не могут быть не упомянуты такие, как химия высоких температур и химия низких температур. Они изучают химические процессы, происходящие в экстремальных условиях: с одной стороны — десятки тысяч градусов, с другой — температуры, близкие к абсолютному нулю. Частью новейшей химии является химия плазмы: здесь предмет химического исследования — четвертое состояние вещества. Мы можем назвать, далее, химию высоких давлений. Именно на этом направлении исследований были приготовлены искусственные алмазы, получено такое удивительное вещество, как водород в металлическом состоянии.

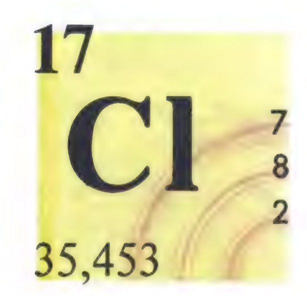
Химия оперирует различными материальными структурами. На одном «полюсе» — огромные, состоящие из многих тысяч атомов молекулы, например молекулы *белков*; на другом — единичные атомы химических элементов, которые к тому же имеют чрезвычайно малую продолжительность жизни,— атомы синтезированных тяжелых *трансурановых элементов*. На одном «полюсе» — простейшая молекула водорода, на другом — сложнейшая по структуре молекула инсулина... Поистине химия выглядит наукой контрастов.

Классической химия становилась во многом благодаря самой себе, своим собственным теоретическим представлениям, идеям и понятиям. Новейшая химия своим возникновением и развитием существенно обязана физике. Прежде всего физическому учению о строении атома. Нередко утверждают, что химия ныне вообще не должна рассматриваться как самостоятельная наука. Что она не более, чем раздел физики. На чем основано это утверждение? На том, что в основе механизмов любых химических процессов лежат физические закономерности. Ведь даже самая простая реакция — это в конечном счете перераспределение электронов между участвующими в ней атомами. А описывается это перераспределение языком физики, понятиями квантовой механики (см. *Квантовая химия*). Все это трудно оспаривать. Но мир химических превращений и явлений настолько сложен, ярок, многообразен и беспределен, что свести его к попыткам объяснения через физические реалии и математические уравнения было бы совершенно неоправданным упрощением, «выхолащиванием» вечно юной души науки химии. Ведь это то же самое, что свести очарование какого-нибудь музыкального произведения к совокупности математических уравнений, описывающих колебания воздуха, вызываемые звуками музыкального инструмента.

Конечно, физика и впредь будет помогать химии глубже познавать природу вещей и процессов, на своем языке объяснять открываемые ею законы и закономерности. Но она не отнимет у химии ее важнейшей цели — получения новых фактов и сведений о свойствах химических элементов и их соединений и разработки методов получения бесконечного множества новых веществ и материалов.

ХЛОР

Хлор (лат. Chlorum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 17, атомная масса 35,453; относится к семейству *галогенов*.



С соединениями хлора, прежде всего с поваренной солью NaCl, человечество знакомо с доисторических времен. Алхимикам была известна соляная кислота HCl и смесь ее с азотной кислотой — царская водка. Однако свойства элементарного хлора впервые были описаны лишь в 1774 г. шведским химиком *К. Шееле*, получившим хлор при взаимодействии соляной кислоты с пиролюзитом $MnO_2 \cdot H_2O$. Но ни сам Шееле, ни его современники не считали этот желто-зеленый газ с характерным резким запахом самостоятельным химическим элементом. Шееле называл его дефлогистированной соляной кислотой. После победы кислородной теории *А. Лавуазье* этот газ стали считать оксидом не открытого еще элемента мурия. Такого мнения придерживались многие крупные химики — А. Лавуазье, *К. Бертолле*, *Г. Дэви*.

Разложив с помощью электрического тока поваренную соль на щелочной металл *натрий* и, как он считал, газообразную «окись мурия», Дэви предпринял попытку получить и сам мурий. Три года продолжалась работа с ядовитым газом. Только в 1810 г. Дэви сделал единственно правильный вывод: этот газ — *простое вещество*, образованное элементом, который Дэви назвал хлорином. В переводе с греческого «хлорос» — «желто-зеленый». Через два года *Ж. Л. Гей-Люссак* дал этому газу название «хлор».

Содержание хлора в земной коре составляет $1{,}7 \cdot 10^{-2}\%$ по массе.

Хлор в природе встречается лишь в виде соединений, часто очень распространенных. Это многие хлорсодержащие минералы, в первую очередь галит (каменная соль) NaCl, сильвин KCl, сильвинит



В природе хлор встречается только в виде соединений. Наиболее известный минерал хлора — галит, или каменная соль. Хлор получают, в частности, электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов.

Соединения хлора с кислородом весьма нестойки и на свету становятся взрывоопасными. Хлорсодержащие органические соединения — ценное сырье в производстве товаров для народного хозяйства. Хлор участвует в энергетическом обмене растений, положительно влияет на поглощение корнями кислорода.

$KCl \cdot NaCl$, а также бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$.

Хлор — тяжелый газ, почти в 2,5 раза тяжелее воздуха. При температуре — 34,05° C он становится жидким, а при —101° C затвердевает.

Хлор химически активен. Сильный окислитель, он непосредственно соединяется со многими *металлами* и *неметаллами*. Соединений хлора множество. Самое главное из них — поваренная соль $NaCl$, вещество жизненно важное и необходимое для производства многих химических продуктов, начиная с самого хлора Cl_2. Хлорид калия KCl — важнейшее калийное минеральное удобрение. Во всех этих соединениях степерь окисления хлора — 1.

Хлороводород HCl (при обычных условиях газ) образуется в результате прямой реакции между водородом и хлором: $H_2+Cl_2=2HCl$. В промышленности помимо этой реакции для получения HCl пользуются также реакциями хлорирования органических соединений. Во многих таких реакциях HCl образуется в виде побочного продукта, например:

$$CH_4+3Cl_2 \rightarrow CHCl_3+3HCl$$

Хлорированный углеводород (трихлорметан, или хлороформ $CHCl_3$) в свое время широко применялся в хирургической практике для общего наркоза, однако в наши дни он уступил место более совершенным и менее токсичным препаратам. Хлороформ важен как растворитель и особенно как полупродукт при получении фреона — «рабочей жидкости» в холодильниках.

Безводный хлороводород почти не применяется на практике, а вот его водный раствор (до 40%) — соляная кислота — вещество чрезвычайно важное. Ее широко применяют для травления металлов (очистки их от окалины и продуктов коррозии), для получения многих неорганических хлоридов (аммония, цинка, марганца, железа и др.). Соляная кислота — непременная составляющая желудочного сока.

Хлор образует и кислородсодержащие соединения, в том числе *кислоты*: хлорноватистую $HClO$, хлористую $HClO_2$, хлорноватую $HClO_3$ и хлорную $HClO_4$. Степени окисления хлора в них соответственно: +1, +3, +5, +7. Некоторые *соли* этих кислот используют как окислители. Так, перхлорат аммония NH_4ClO_4 стал важным компонентом некоторых твердых ракетных топлив. Известны также соединения, в которых степень окисления хлора +4 (ClO_2) и +6 (Cl_2O_6).

Хлор используется для хлорирования водопроводной воды, уничтожения болезнетворных бактерий, для производства хлорсодержащих веществ.

Соединения хлора применяют в сельском хозяйстве для приготовления *инсектицидов*. Хлор входит и в состав такого известного полимера, как поливинилхлорид.

Хлор применяется также для приготовления отравляющих веществ (фосгена, иприта и др.) и ряда дымообразующих веществ. В годы первой мировой войны он использовался как боевое отравляющее средство.

В природе хлор встречается только в виде соединений. Наиболее известный минерал хлора — галит, или каменная соль. Хлор получают, в частности, электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов.

Соединения хлора с кислородом весьма нестойки и на свету становятся взрывоопасными. Хлорсодержащие органические соединения — ценное сырье в производстве товаров для народного хозяйства. *Ионы* хлора участвуют в энергетическом обмене растений, положительно влияют на поглощение корнями кислорода.



На рисунке в кружках изображены по диагонали снизу вверх: в первом — зеленое растение; во втором — клетки зеленого растения, содержащие особые образования темно-зеленого цвета — хлоропласты; в третьем и четвертом — хлоропласты при сильном увеличении; в пятом — формула хлорофилла, осуществляющего реакцию фотосинтезе. *Внизу слева:* опыт Дж. Пристли, открывшего эту реакцию. *Вверху справа:* хроматографическая колонка для разделения растительных пигментов.

ХЛОРОФИЛЛ

Еще в конце XVIII в. ученые обнаружили, что зеленые листья способны превращать недоброкачественный воздух в пригодный для дыхания. В 1817 г. французские химики П. Пеллетье́ и Ж. Каванту́ с помощью спирта экстрагировали (извлекли) из листьев растений зеленый пигмент, который назвали хлорофиллом (от греческих слов «хлорос» — «желто-зеленый», «филлон» — «лист»). Они доказали, что с помощью этого пигмента на свету растения способны превращать углекислый газ и воду в кислород и глюкозу:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

В 1903 г. русский ученый М. С. Цвет хроматографически разделил две модификации (видоизменения) хлорофилла — *а* и *в* (см. *Хроматография*). Окончательно формула одной из них (*а*) была установлена в 1939 г. немецким химиком Г. Фишером. Но химический синтез этого очень сложного соединения удалось осуществить двадцать лет спустя. В 1960 г. американский химик Р. Вудворд синтезировал обе модификации — *а* и *в*.

Хлорофилл относится к числу широко распространенных в живой природе пигментов — порфиринов, в основе молекул которых лежит порфин — структура из 4 колец пиррола (см. *Гетероциклические соединения*). Основу структуры молекулы хлорофилла (см. рис. на с. 285) составляет магниевый комплекс порфиринового цикла. Хлорофилл содержится в особых клеточных структурах — хлоропластах. На рисунке показано: при сильном увеличении внутри хлоропласта видны граны — ровные столбики, сложенные из плоских мешочков — ламелл. Оболочки, образующие эти мешочки, и содержат хлорофилл, осуществляющий реакцию *фотосинтеза*. Явление фотосинтеза открыл в 1772 г. английский ученый *Дж. Пристли*, который установил, что зеленые растения, освещенные солнцем, «дают воздух, пригодный для дыхания».

ХРОМ

Хром (лат. Chromium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 24, атомная масса 51,996.



Хром открыт в 1797 г. известным французским химиком Л. Вокленом в минерале крокоите $PbCrO_4$, который в то время называли красной свинцовой рудой. В земной коре хрома $8{,}3 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. В природе он встречается в основном в виде хромистого железняка $FeO \cdot Cr_2O_3$. Из этой руды обычно выплавляют не чистый хром, а феррохром, сплав хрома с *железом*, один из самых важных ферросплавов. Феррохром содержит не менее 60% хрома. Добавка хрома повышает стойкость *стали* к окислению и коррозии. Такая сталь сохраняет прочность при высоких температурах. Нержавеющая сталь обычно содержит 18% хрома и 8% *никеля*. Хром входит также в состав износостойких сталей, из которых делают инструменты, шарикоподшипники, пружины.

Хром — металл серо-стального цвета (плотность 7,19 г/см^3), обладает всеми свойствами типичного металла: имеет характерный металлический блеск, хорошо проводит тепло и электрический ток. Плавится он при 1903° С. Хром — один из самых твердых *металлов*, важная легирующая добавка. Поскольку хром хорошо противостоит окислению и действию многих агрессивных веществ, прежде всего *кислот*, этот металл в виде тонкой пленки методом электролитического осаждения наносят на поверхность других металлов, а иногда и пластмасс. Хромированные изделия, например часы и дверные ручки, доводилось видеть каждому. Хромовые покрытия придают изделиям нарядный вид и предотвращают их износ.

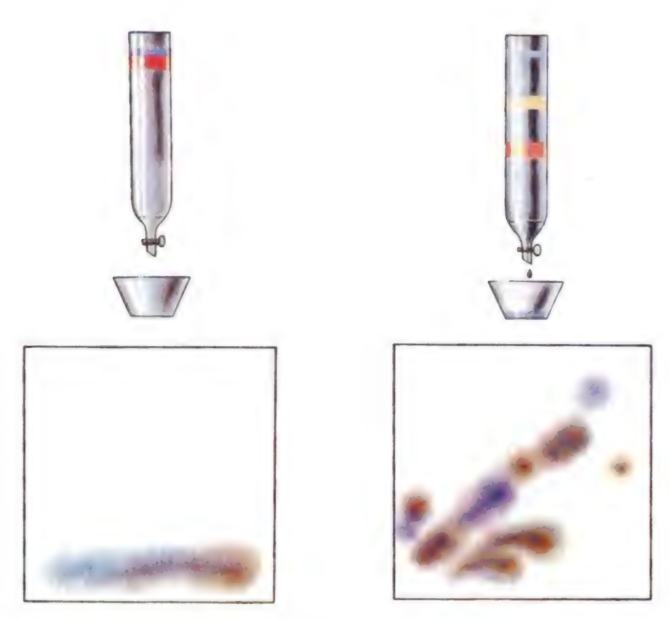
В соединениях хром проявляет степени окисления от +2 до +6. Соединения двухвалентного хрома — сильные восстановители, а шестивалентного хрома — сильные окислители. Наиболее важны соединения трех- и шестивалентного хрома. Соединения шестивалентного хрома CrO_3, $(NH_4)_2CrO_4$, K_2CrO_4 и другие довольно широко используют в химической, кожевенной промышленности для дубления кож, в пиротехнике, полиграфии, а также при производстве красителей, например для приготовления масляной краски. Последнее не удивительно: многие соединения хрома ярко окрашены, и диапазон цветов довольно широк — от оранжевого до темно-зеленого. Не случайно греческое слово «хрома», от которого происходит название этого элемента, означает «краска», «цвет».

ХРОМАТОГРАФИЯ

Среди аналитических методов химии хроматография стала одним из самых широко используемых (см. *Аналитическая химия*). Ее применяют с целями разделения смесей на отдельные компоненты (составные части), выделения и идентификации (опознания) компонентов жидких и газообразных смесей, контроля за изменением концентрации реагентов непосредственно в ходе *химических реакций*. Хроматограф — прибор для проведения хроматографического анализа — можно встретить в любой химической лаборатории и на многих химических производствах.

Впервые метод анализа применил русский ученый М. С. Цвет в 1903 г. Он изучал состав *хлорофилла* и сумел разделить его на слои с различной окраской, пропуская раствор хлорофилла через трубку с порошком мела. Цветовая гамма подсказала ему, вероятно, название метода (по-гречески «хрома» — «цвет», «графо» — «пишу»). В большинстве современных методик анализа цвет исследуемых образцов не играет никакой роли, но название этого способа исследования сохранилось.

Бурный расцвет метода приходится на середину века, когда была создана газожидкостная хроматография. Сущность ее заключается в том, что порция



Получение хроматограммы свежей земляники с помощью прибора для проведения хроматографического анализа.

исследуемой смеси током газа увлекается в разделительную колонку, которая заполнена специально подобранной разделяющей нелетучей жидкостью, нанесенной на твердую нейтральную насадку (стеклянные шарики, керамика и др.). Компоненты исследуемой смеси избирательно сорбируются, т. е. разделяются по длине колонки. В современных приборах колонки представляют собой узкие металлические трубки, свернутые в спираль.

Газ, непрерывно поступая в колонку, поочередно вытесняет из нее разделенные компоненты. Сначала будет вытеснен наиболее слабо сорбируемый компонент смеси и т. д. Подбирая длину колонки, тип насадки и разделяющей жидкости, а также температуру и скорость потока газа, химик-аналитик может разделить даже очень сложные смеси синтетических и природных веществ, которые возможно перевести в газовую фазу.

Однако разделить смесь на компоненты недостаточно. Необходимо измерить концентрацию веществ, определить их состав. Поэтому каждый хроматограф оборудован измерительным устройством — детектором, который сигнализирует о прохождении через него вытесняемых из колонки компонентов. Чаще всего приборы снабжают двумя типами детекторов.

Катарометр фиксирует изменение теплопроводности газового потока по изменению силы тока в тонкой металлической проволоке. На химическую природу поступающего в детектор вещества прибор не реагирует. Через усилитель он соединен с пером самописца, и при появлении в детекторе порции вещества на движущейся бумажной ленте вычерчивается пик, ограничивающий площадь, пропорциональную концентрации вещества.

Ионизационный детектор основан на ионизации паров органических веществ и усилении ими постоянного тока. На хроматограмме анализируемая смесь регистрируется как последовательность пиков, соответствующих отдельным компонентам. Опознание каждого из них в смеси неизвестного состава превращается в самостоятельную исследовательскую работу с применением различных химических и физико-химических методов анализа. Однако если состав смеси известен, то хроматограф позволяет быстро измерить концентрацию каждого компонента.

В других видах хроматографии используют различные типы взаимодействия между компонентами смеси и разделяющими веществами. Это ионообменная хроматография, адсорбционная (ее частным случаем является газожидкостная), осадительная и др. (см. *Сорбционные процессы, Качественный анализ, Количественный анализ*). В последние 10—15 лет большую роль стала играть жидкостная хроматография, особенно в биологических и медицинских исследованиях.

ЦЕЗИЙ



Цезий (лат. Caesium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 55, атомная масса 132,905; относится к группе *щелочных металлов*.

Цезий был первым элементом, открытым с помощью метода *спектрального анализа*. В 1860 г. немецкие ученые Р. Бунзен и Г. Кирхгоф по ярким синим линиям в спектре обнаружили в воде минеральных источников в Баварии новый химический элемент. Название элемента происходит от латинского слова «цезиус» — «небесно-голубой».

Цезий — достаточно редкий элемент по распространенности в земной коре ($3{,}7 \cdot 10^{-4}$% по массе). Из-за высокой химической активности он встречается только в виде соединений. Незначительное количество цезия есть в морской воде. Промышленное значение имеет лишь один из минералов цезия — поллуцит (Cs, Na) $[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$.

Цезий — легкий (плотность 1,904 г/см^3), мягкий металл бледно-золотистого цвета. Он чрезвычайно легко плавится — температура плавления всего 28,5° С.

Цезий обладает ярко выраженными металлическими свойствами, это самый химически активный щелочной металл. Не удивительно, что он бурно реагирует

с *галогенами, серой, фосфором* и *водой*, даже в виде льда. Цезий реагирует с *углеродом* не только в форме графита, но и алмаза. Степень окисления цезия всегда +1. Гидроксид цезия CsOH — самая сильная щелочь.

Соединения цезия используют на практике довольно широко — в оптике, электротехнике, радиолокации, *химической промышленности*, кинотехнике. Элементарный цезий шире всего применяется в исследованиях по физике плазмы и плазмохимии. Поскольку оторвать от атома цезия единственный валентный *электрон* очень легко, получение плазмы из цезия требует меньших затрат энергии, чем из любого другого металла. Способность цезия отдавать электрон даже при незначительных воздействиях извне (например, при действии инфракрасного облучения) сделала этот металл незаменимым для изготовления фотоэлементов.

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Многие *химические реакции* — окисление органических веществ кислородом, хлорирование, бромирование водорода и других веществ, пиролиз, *полимеризация* — протекают по весьма своеобразному механизму. В начале реакции образуется небольшое количество активных атомов или *свободных радикалов*, которые быстро реагируют с молекулами исходных веществ. Но на каждой следующей стадии реакции снова образуются подобные же активные частицы, так что их концентрация все время остается более или менее постоянной. Получается, что одна активная частица способна вызвать целую цепочку последовательно протекающих повторяющихся реакций, общее число которых может достигнуть 10^6!

Впервые понятие о цепных реакциях было введено в науку в 1913 г. немецким ученым М. Боденштейном, изучавшим реакцию соединения *хлора* с *водородом*, протекающую при освещении реагентов. В темноте реакция не происходит. Ее уравнение можно записать так:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

Подобные реакции называют фотохимическими. Незадолго до работ М. Боденштейна немецкий физик А. Эйнштейн сформулировал основной закон фотохимии: молекула реагирующего вещества может стать активной, поглотив фотон — квант света.

Но почему один фотон, поглощенный молекулой хлора, может вызвать цепь реакций и почему скорость этой реакции непропорциональна концентрациям реагентов? Немецкий физико-химик В. Нернст в 1918 г. предположил, что молекула хлора, поглотив фотон, распадается на атомы. Атомарный хлор чрезвычайно активен. Он стремится вырвать атом водорода из молекулы:

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

При этом образуется также активный атомарный водород. Он будет атаковать молекулу хлора, отрывая от нее атом:

$$\dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

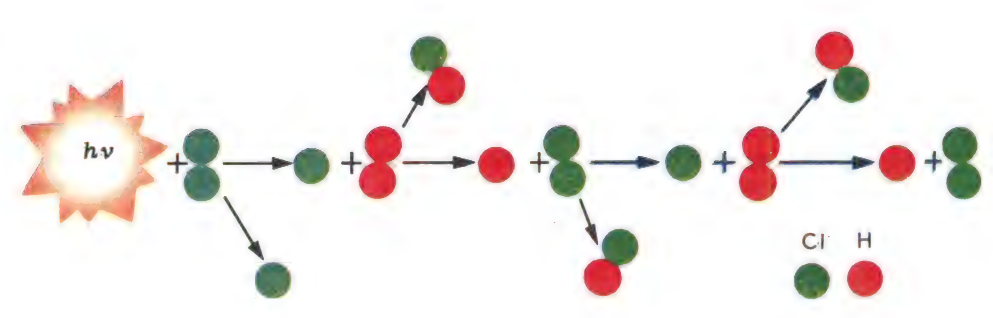
И вновь образуется атомарный хлор. Точка в формуле означает неспаренный электрон.

Эти реакции будут чередоваться до тех пор, пока не исчерпаются реагенты или один из атомов не столкнется со стенкой сосуда, не адсорбируется на его поверхности (см. *Сорбционные процессы*).

Впоследствии было открыто много цепных реакций. В некоторых из них активными частицами были не атомы, а свободные радикалы. Свободные радикалы образуются при пиролизе многих органических соединений, когда разрываются ковалентные связи (см. *Химическая связь*). Например, при пиролизе этана образуются два метильных свободных радикала: $C_2H_6 \rightarrow 2H_3C\cdot$

В цепных радикальных реакциях различают стадии зарождения цепи, когда образуется активная частица (здесь свободные радикалы); развития цепи, когда последовательно протекают реакции превращения и образования свободных радикалов; обрыв цепи, когда свободные радикалы превращаются в неактивные молекулы и реакция прекращается.

В некоторых цепных реакциях (окисление водорода, фосфора, серы, *углеводородов* и т. д.) на стадии развития цепи число свободных радикалов начинает возрастать, так как их образуется больше, чем расходуется. Такие реакции были открыты



Реакция соединения хлора с водородом — одна из первых изученных цепных реакций.

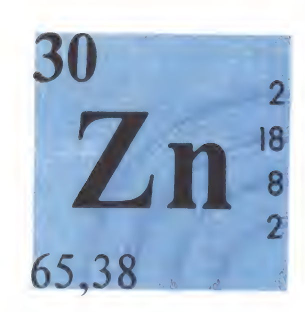
в конце 20-х гг. и получили название цепных разветвленных. Они могут начинаться медленно, но затем самоускоряться вплоть до протекания со взрывом. Наиболее изученная цепная разветвленная реакция — окисление водорода. Теорию таких реакций разработали в конце 20-х — начале 30-х гг. советский физико-химик Н. Н. Семенов и его английский коллега С. Хиншелвуд, за что они были удостоены в 1956 г. Нобелевской премии по химии.

В начале 40-х гг. советскими учеными Ю. Б. Харитоном и Я. Б. Зельдовичем на основании представлений о протекании цепных реакций был предложен правильный механизм цепной реакции деления урана, положенной впоследствии в основу ядерной энергетики.

Использование представлений о цепных разветвленных реакциях в значительной мере способствовало созданию теории *горения* и взрыва и большим практическим достижениям в этих областях.

ЦИНК

Цинк (лат. Zincum) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 30, атомная масса 65,38.



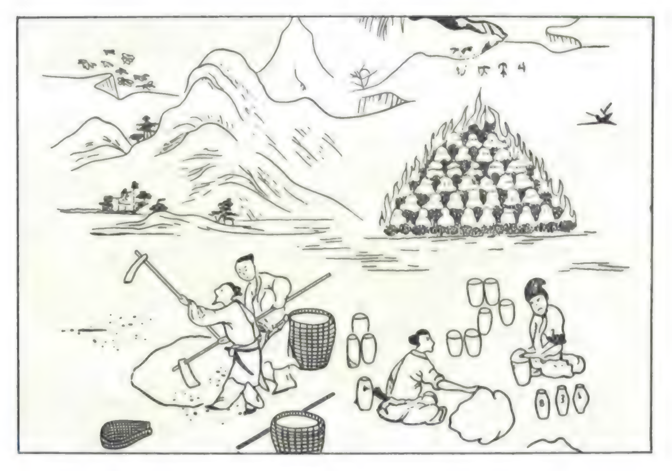
Цинковые руды были известны людям с глубокой древности, во II в. до н. э. греки уже умели выплавлять латунь — сплав цинка с *медью.* Есть основания полагать, что еще в XII в. в Индии существовало производство металлического цинка, но в Европе оно появилось намного позже. Саксонский металлург И. Генкель составил в 1721 г. описание цинка как металла, а также описал некоторые его минералы и соединения. В 1746 г. немецкий химик А. Маргграф разработал способы получения цинка из минералов калламина и сфалерита. Оксид цинка ZnO, смешанный с углем, нагревали без доступа воздуха. Цинк восстанавливался, возгонялся, и его пары конденсировались в охлаждаемой части реакционного сосуда. До того европейским мастерам не удавалось получить металлический цинк, поскольку восстановление его углем из оксида происходит при 1000—1100° С, а температура кипения цинка — всего 906° С. Парообразный цинк образовывался, но тут же вступал в реакцию с *кислородом* воздуха и вновь окислялся до ZnO.

Цинк относится к числу элементов средней распространенности ($8{,}3\cdot10^{-3}$% от общей массы земной коры). Главный минерал — цинковая обманка ZnS, или сфалерит. Другие минералы цинка — смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO — образовались, как полагают, из цинковой обманки.



Многие соединения цинка являются люминофорами. Три основных цвета на экране кинескопа телевизора зависят от соединений цинка: синий — ZnS·Ag; зеленый — ZnSe·Ag, красный — $Zn_3(PO_4)_2$.

Добыча цинка в Древнем Китае Со старинной гравюры.



Обычно соединения цинка входят в состав полиметаллических руд.

Чистый цинк — блестящий серебристый металл с голубоватым оттенком (плотность 7,133 г/см^3, $t_{пл}=419{,}5°$ С). Химическая активность его высока — на воздухе цинк всегда покрывается пленкой, причем состав ее обычно не ZnO, а $n\,ZnCO_3\cdot Zn(OH)_2$.

Защитная пленка того же состава образуется во влажном воздухе на оцинкованном железе, которым часто покрыты крыши домов. Как нетрудно догадаться, в реакции участвуют и кислород воздуха, и пары воды, и углекислый газ.

На защиту от коррозии металлических конструкций и кровельных материалов расходуется почти половина производимого в мире цинка. Много цинка идет на производство латуней и других сплавов. Из многочисленных соединений цинка особенно важны два. Оксид ZnO — основа цинковых белил, компонент молочного стекла и известной цинковой мази, применяемой при кожных заболеваниях. Кристаллическим сульфидом цинка ZnS, способным светиться под действием электронного луча, покрывают экраны телевизоров, осциллографов и др.

Цинк применяется в медицине в виде солей как вяжущее и прижигающее средство (цинковая мазь, раствор хлористого цинка и др.).

ЦИРКОНИЙ

Цирконий (лат. Zirconium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 40, атомная масса 91,22.



Открыт этот элемент в 1789 г. немецким химиком М. Клапротом при анализе драгоценного камня циркона, привезенного с Цейлона. Клапрот получил новый элемент в виде «земли» — оксида ZrO_2. Металлический цирконий с большим количеством примесей впервые получен в 1824 г. *Й. Берцелиусом*, а чистый — лишь через 90 лет. Чистый цирконий — это блестящий, похожий на *сталь* металл, пластичный и тугоплавкий (плотность 6,45 г/см^3, $t_{пл} = 1852°$ С, $t_{кип} = 3580—3700°$ С). Цирконий — металл химически стойкий. На него не действует вода, на воздухе он покрывается защитной пленкой ZrO_2, предохраняющей его от дальнейшей коррозии. Он не растворяется в щелочах, в соляной и азотной кислотах. При повышенных температурах цирконий взаимодействует с *галогенами*, проявляя, как правило, степень окисления +4.

Хотя цирконий не редок ($1,7 \cdot 10^{-2}$% от массы земной коры), крупных залежей циркониевых минералов нет, он рассеян. Главные его минералы — циркон $Zr[SiO_4]$ и бадделеит ZrO_2. Прозрачные, желто-красного цвета кристаллы циркона называются гиацинтами. А рукотворные самоцветы — фианиты готовят из оксида циркония.

В природных соединениях циркония всегда есть примесь его аналога — *гафния*. Разделение этих элементов — сложная технологическая проблема.

Цирконий используют в качестве легирующей добавки к другим металлам. *Сплавам* с *молибденом* он придает твердость, сплавам с *титаном* — еще большую стойкость к действию *кислот*. Но главная служба циркония — в атомной технике. Тугоплавкость, высокие механические свойства, а также способность почти не захватывать *нейтроны*, возникающие в ходе цепной *ядерной реакции*, определили интерес к цирконию этой важной отрасли техники. Не случайно с 1949 по 1959 г.— время бурного развития атомной энергетики — мировое производство циркония выросло в 100 раз. Но атомной технике нужен цирконий высокой чистоты, свободный от многих примесей, и прежде всего от гафния, потому что по отношению к нейтронам и другим ядерным характеристикам цирконий и гафний не аналоги, а антиподы.

ЧИСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Чистое вещество — понятие условное; таковым считается вещество, свойства которого (плотность, твердость, температуры плавления и кипения, электропроводность, показатель преломления и др.) с достаточной точностью неизменны, вне зависимости от метода получения. Таким образом, чистым считается такое вещество, в котором примеси не влияют в заметной степени на физические и химические свойства.

Для очистки веществ химики используют много разных методов, от простейших — *фильтрование*, *перегонка* — до сложнейших — различные виды *хроматографии*, высоковакуумная сублимация и др.

Только изучение веществ в чистом виде дает представление об их истинных физических и химических свойствах, а следовательно, позволяет правильно использовать эти вещества. Некоторые примеси даже в ничтожно малых количествах сильно изменяют реакционную способность веществ, действуют как катализаторы — ускорители реакций. Например, известно, что чистый сахар не горит, но стоит добавить к нему даже очень малое количество оксида или другого соединения марганца, кобальта или молибдена, и кусок рафинада легко поджечь. Совсем небольшие добавки тетраэтилсвинца $(C_2H_5)_4Pb$ или ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$ резко повышают *октановое число* моторных топлив. Примеси меди или ее соединений ускоряют окисление и разложение синтетических *полимеров*. Примеси сернистых соединений отравляют многие химические катализаторы.

Знание свойств чистых веществ и их изменений под влиянием различных примесей очень важно для правильного практического использования разнообразных химических продуктов. В настоящее время в полупроводниковой технике применяются сверхчистые вещества, где допустимые примеси составляют всего 1 атом на миллион атомов основного элемента (например, германия).

ЧУГУН

Чугун — сплав *железа* с *углеродом* (более 2%, обычно 3—4,5%), содержащий также некоторое количество *марганца* (до 1,5%), *кремния* (до 4,5%) и вредных примесей — *серы* и *фосфора*. Иногда для придания чугуну каких-либо особых свойств в него добавляют так называемые легирующие элементы — *хром, никель, кремний, марганец* и др. Такой чугун называют легированным.

Доменный цех на Магнитогорском металлургическом комбинате имени В. И. Ленина.



Чугунные и железные решетки Ленинграда — настоящие произведения искусства. Они окружают скверы и парки, ограждают мосты и набережные. На снимке: вид на Неву с моста лейтенанта Шмидта.

Получают чугун из железной руды в доменных печах (см. *Кокс и коксование*). Чугун — важнейший первичный продукт черной *металлургии.* Его используют как сырье в производстве стали (передельный чугун) и в качестве литейного сплава. В современном машиностроении на долю литейного чугуна приходится около 75% общей массы отливок.

В машиностроении и строительных конструкциях наиболее широко применяется серый чугун. В нем углерод присутствует в свободном состоянии, в виде включений графита пластинчатой формы. Такая структура обеспечивает высокие прочностные свойства чугуна, поэтому из него изготовляют, в частности, цилиндры, втулки и другие детали двигателей.

Чтобы сделать серый чугун наиболее прочным, следует придать графитовым включениям форму шариков. Для этого в жидкий чугун при плавке

добавляют в малых количествах как присадки магний, церий, иттрий, кальций и некоторые другие элементы. Чугун с шаровидным (сфероидальным, глобулярным) графитом называют высокопрочным, у него высокие технологические свойства.

В белом чугуне углерод находится в связанном состоянии, в виде карбида железа Fe_3C — цементита. Этот чугун из-за низких механических свойств и хрупкости имеет ограниченное применение: используется при изготовлении деталей простой конфигурации, работающих на трение.

Ковким называют белый чугун, подвергнутый специальной термической обработке — графитизирующему отжигу, в результате которого цементит распадается и образуется графит в форме хлопьев. Ковкий чугун используется, в частности, в автомобилестроении, тракторостроении и сельскохозяйственном машиностроении. В последнее время его часто заменяют высокопрочным чугуном, для того чтобы повысить прочность отливок и упростить технологию их изготовления.

Некоторые специальные чугуны (доменные ферросплавы, ферросилиций, ферромарганец, силикомарганец и др.) применяют для раскисления и легирования сталей.

Производство чугуна играет важную роль в тяжелой промышленности страны.

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Щелочноземельные металлы — химические элементы, принадлежащие ко II*a*-подгруппе периодической системы Менделеева: *кальций, стронций, барий, радий.*

Понятие «щелочные земли» употреблялось с давних пор для некоторых веществ, имеющих определенные свойства. К ним относились магнезия (MgO), баритовая и стронциевая «земли» (BaO и SrO). Главная их особенность состояла в том, что при растворении в воде они сообщали ей щелочную реакцию. Металлы, содержащиеся в этих оксидах, получили название щелочноземельных. Иногда щелочноземельным называют также *магний*, поскольку он имеет много общих свойств с кальцием и его аналогами. Однако причислять сюда же *бериллий* неправильно, так как его химическая природа отличается большим своеобразием.

По своей химической активности щелочноземельные металлы уступают только *щелочным металлам*, причем и здесь активность увеличивается по мере роста порядкового номера. Все они двухвалентны, и только в особых условиях удается получить соединения, в которых они проявляют степень окисления +1, например: $CaCl$, $SrCl$. Щелочноземельные металлы также образуют солеобразные гидриды с общей формулой MeH_2.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Щелочные металлы — химические элементы, входящие в I*a*-подгруппу периодической системы Менделеева: *литий, натрий, калий, рубидий, цезий* и искусственно синтезированный *франций.*

С давних времен были известны такие сильные щелочи, как едкий натр ($NaOH$) и едкое кали (KOH). Когда из этих *гидроксидов* посредством электролиза выделили свободные металлы — натрий и калий, они получили название щелочных.

Для всех щелочных металлов характерна очень высокая химическая активность, которая увеличивается по мере роста порядкового номера элемента. Это объясняется строением их атомов. В атоме каждого щелочного металла начинается построение новой электронной оболочки. На ней находится единственный *электрон*, который легко отщепляется, притом тем легче, чем дальше от ядра он расположен. Поэтому литий и его аналоги во всех своих соединениях проявляют степень окисления +1, и для многих соединений характерна главным образом ионная связь (см. *Химическая связь*).

Щелочные металлы образуют твердые солеобразные *гидриды*, где степень окисления водорода равна −1.

На фоне других металлов щелочные выделяются самыми низкими значениями нескольких характеризующих их величин. Так, они являются самыми легкими металлами (литий, натрий и калий имеют плотность, меньшую, чем вода) и плавятся при невысоких температурах (цезий, например, уже при 28,5° C). Наконец, атомы щелочных металлов — каждый в своем периоде — имеют самые низкие значения ионизационных потенциалов.

Щелочные металлы бурно реагируют с водой и окислителями, поэтому в лабораториях с ними надо обращаться предельно осторожно. Их обычно хранят под слоем керосина.

Комплексных соединений они почти не образуют. Справедливо поэтому считать, что химия щелочных металлов — это главным образом химия их элементарных *ионов.*

Э, Я

ЭКОЛОГИЯ

Экология — от греческого «ойкос» — дом, жилище, местообитание — наука об отношениях растительных и животных организмов между собой и с окружающей средой, в буквальном же смысле слова — наука о местообитании. Объекты экологического исследования — биологические виды, популяции организмов, сообщества, экосистемы и биосфера в целом. Термин «экология» введен в научный обиход в 1860 г. немецким биологом Э. Геккелем.

Экологи исследуют биологические виды не на уровне отдельной особи, как это делают физиологи, а популяцию в целом, причем в естественной для нее среде, где на каждого из ее представителей действуют разнообразные силы внешнего мира. В своей работе экологи используют методы и понятия комплекса биологических и географических наук, а также математики, физики, *химии*.

Если раньше экология ограничивалась лишь теоретическими изысканиями, то в наши дни в связи со значительными, иногда катастрофическими воздействиями техносферы на среду обитания чрезвычайно возросло практическое значение этой науки. Иногда говорят о химической экологии, имея в виду изучение химических воздействий на среду обитания и способы их предотвращения.

Производственная деятельность человечества нанесла биосфере серьезный урон, нарушив всеобщее экологическое равновесие. Так, уже в нашем веке площади лесов на Земле сократились вдвое. И производство, и население нашей планеты растут так быстро, что для многих регионов и стран дефицит пресной воды становится реальностью.

Химические производства дают множество вещей, без которых немыслимы нормальная жизнь и дальнейшее развитие человечества. Но в то же время воздействие многих из этих производств на биосферу стало причиной различных экологических проблем. Возьмем, к примеру, нитраты — соли азотной кислоты, важный элемент минерального питания растений, вносимый в почву для ускорения их роста. Сами по себе нитраты мало токсичны, но при их избытке на полях, а значит и в нашей пище, возникает опасность для здоровья человека, поскольку под действием микрофлоры кишечника в организме идет процесс восстановления нитратов в нитриты, из которых, в свою очередь, получаются нитрозамины — канцерогенные вещества...

Из-за выброса в атмосферу оксидов серы и азота бедой многих промышленно развитых стран стали кислотные дожди. Такие дожди не только вызывают коррозию металлов, но и разрушают жизненно важный гумусовый слой почвы, без которого земля уже не сможет дать полноценного урожая.

Ученых, прежде всего химиков и экологов, волнует состояние озонного слоя земной атмосферы. С середины 70-х гг. количество озона в атмосфере заметно сокращается, над Арктикой и Антарктикой образовались «озонные дыры». Установлено, что озонный слой атмосферы разрушается под действием определенных химических реакций и веществ, и особую роль среди них отводят метану, оксидам азота и фторхлорорганическим фреонам, используемым в холодильных установках и аэрозольных баллонах. Фреоны, распадаясь, выделяют оксид хлора, наиболее активно участвующий в разрушении озона. Поэтому в рамках Организации Объединенных Наций принята программа повсеместного сокращения производства фреонов с заменой их на другие, безопасные для озонного слоя вещества.

Выбрасываемый в атмосферу во все больших количествах углекислый газ и в меньшей мере метан создали так называемый парниковый эффект, что ведет к изменению климата всей планеты.

Перед экологией встают проблемы, и в частности химические, связанные с загрязнением биосферы промышленными отходами. В числе способов их решения — очистка отходящих газов и сточных вод, создание безотходных и малоотходных технологий. В очистных сооружениях вредные вещества, содержащиеся в отходящих газах, удаляют, используя *сорбционные процессы* или каталитические реакции (см. *Катализ*), в результате которых эти вещества превращаются в неопасные соединения. Очистку газов от пылей и дымов производят с помощью гидромеханических процессов в циклонах, фильтрах и т. п.

Для очистки сточных вод применяют различные методы. С помощью отстаивания и *фильтрования* воду очищают от взвешенных твердых частиц. Физико-химические методы основаны на массообменных процессах (см. *Сорбционные процессы, Экстракция*). Так, путем адсорбции на активированных углях из сточных вод цветной металлургии извлекают цинк, медь, свинец и другие металлы. Химические методы очистки заключаются в обработке сточных вод химическими реагентами. В результате реакций *нейтрализации, окислительно-восстановительных реакций* ядовитые вещества переходят в нетоксичные продукты или выпадают в осадок. При биохимической очистке воду направляют в железобетонные бассейны — аэротенки, где помещаются особые бактерии. Пищей для них служат органические вещества, содержащиеся в стоках. Поглощая эти вещества, бактерии очищают воду. При термическом методе очистки воду сжигают, получая нетоксичные газообразные продукты горения и твердый осадок.

Действенный метод борьбы с загрязнением водоемов — создание на предприятиях водооборотных систем, которые не имеют стока, а циркулирующая

в них вода непрерывно подвергается очистке.

И наконец, безотходные и малоотходные производства подразумевают разработку таких технологических процессов, которые обеспечивают максимально возможную комплексную переработку сырья. Это позволяет наиболее эффективно использовать природные ресурсы, снижать количество отходов и тем самым уменьшать их отрицательное влияние на окружающую среду.

ЭКСТРАКЦИЯ

Процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью экстрагирования — избирательного растворения в определенных жидкостях (экстрагентах) того или иного компонента (составной части) смеси. Чаще всего экстрагируют вещества из водных *растворов* неполярными органическими растворителями, обычно не смешивающимися с водой (см. *Химическая связь*). Главные требования к экстрагентам: селективность (избирательность действия), нетоксичность, возможно малая летучесть, химическая инертность и, конечно, относительно низкая стоимость. Процессы экстракции широко применяются в производстве (на рис. изображена экстракционная колонна).



Экстракцией пользуются в *химической промышленности*, нефтепереработке, производстве лекарств и особенно широко в цветной *металлургии*. Именно экстракционными методами удается лучше всего разделить такие близкие по свойствам химические элементы, как никель и кобальт, цирконий и гафний, тантал и ниобий, скандий и иттрий.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Самопроизвольный частичный или полный распад растворенных *электролитов* (см.) на *ионы* называется электролитической диссоциацией. Термин «ионы» введен английским физиком *М. Фарадеем* (1833). Теория электролитической диссоциации была сформулирована шведским ученым *С. Аррениусом* (1887) для объяснения свойств водных растворов электролитов. В дальнейшем она развивалась многими учеными на основе учения о строении *атома* и *химической связи*. Современное содержание этой теории можно свести к следующим трем положениям:

1. Электролиты при растворении в воде диссоциируют (распадаются) на ионы — положительно и отрицательно заряженные. («Ион» в переводе с греческого означает «странствующий». В растворе ионы беспорядочно движутся в различных направлениях.)

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные движутся к катоду, отрицательно заряженные — к аноду. Поэтому первые называются к а т и о н а м и, вторые — а н и о н а м и. Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженных электродами.

3. Диссоциация — обратимый процесс. Это означает, что наступает такое состояние равновесия, при котором сколько молекул распадается на ионы

ОПЫТЫ ПО ЭКСТРАКЦИИ

Познакомьтесь с экстракцией на опыте. Хотя бы так: измельчите несколько ядрышек ореха или семечек подсолнуха, положите в пробирку, залейте небольшим количеством бензина и встряхните несколько раз. Дайте пробирке постоять часа два (конечно, подальше от огня), не забывая время от времени ее встряхивать. Слейте бензин на блюдце и выставьте на балкон или на улицу. Когда бензин испарится, на дне останется немного масла, которое растворилось в бензине. Из листьев можно экстрагировать хлорофилл — спиртом, при нагревании на водяной бане. Листья при

Бензином можно извлечь также иод из аптечной иодной настойки. Для этого налейте в пробирку воды на треть, добавьте примерно 1 мл иодной настойки и к образовавшемуся буроватому раствору прилейте столько же бензина. Встряхните пробирку и оставьте ее в покое. А когда смесь расслоится, то верхний, бензиновый, слой станет темно-бурым, а нижний, водный,— почти бесцветным: ведь иод в воде растворяется плохо, а в бензине — хорошо.

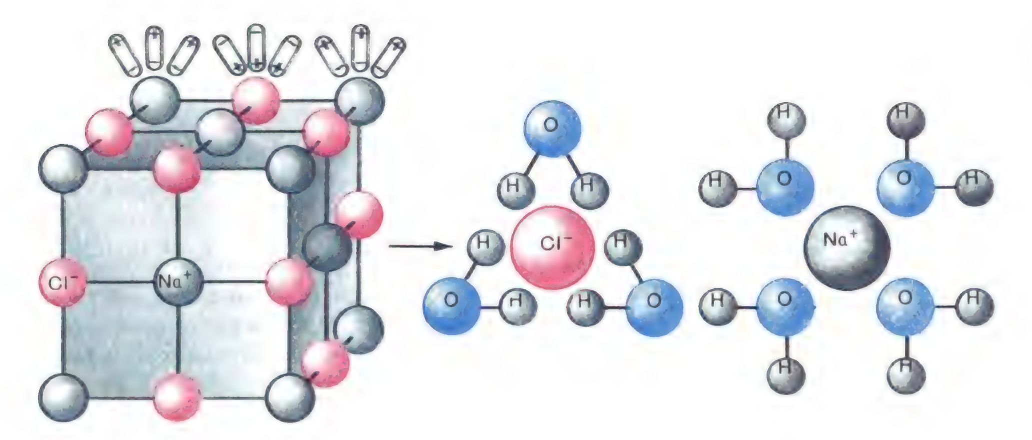


Схема растворения кристалла поваренной соли. Ионы натрия и хлора в растворе.

(диссоциация), столько их вновь образуется из ионов (ассоциация). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости.

Например:

$$KA \rightleftarrows K^{+} + A^{-}, \qquad (1)$$

где KA — молекула электролита, K^{+} — катион, A^{-} — анион.

Учение о химической связи помогает ответить на вопрос, почему электролиты диссоциируют на ионы. Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью, так как они уже состоят из ионов (см. *Химическая связь*). При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу ковалентной полярной связи. Диссоциация полярных молекул может быть полной или частичной — всё зависит от степени полярности связей. В обоих случаях (при диссоциации соединений с ионной и полярной связью) образуются гидратированные ионы, т. е. ионы, химически связанные с молекулами воды (см. рис. на с. 295).

Основоположником такого взгляда на электролитическую диссоциацию был почетный академик *И. А. Каблуков*. В отличие от теории Аррениуса, не учитывавшей взаимодействия растворенного вещества с растворителем, И. А. Каблуков к объяснению электролитической диссоциации применил химическую теорию растворов *Д. И. Менделеева*. Он показал, что при растворении происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы. И. А. Каблуков полагал, что в водном растворе содержатся только гидратированные ионы. В настоящее время это представление общепринято. Итак, г и д р а т а ц и я ионов — основная причина диссоциации. В других, неводных растворах электролитов химическая связь между частицами (молекулами, ионами) растворенного вещества и частицами растворителя называется с о л ь в а т а ц и е й.

Гидратированные ионы имеют как постоянное, так и переменное число молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ионы водорода H^{+}, удерживающие одну молекулу воды,— это гидратированный протон $H^{+}(H_2O)$. В научной литературе его принято изображать формулой H_3O^{+} (или OH_3^{+}) и называть ионом гидроксония.

Поскольку электролитическая диссоциация — процесс обратимый, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации (обозначается греческой буквой α). Степень диссоциации — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, n к общему числу растворенных молекул N:

$$\alpha = n/N \qquad (2)$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha = 1$, или 100%, то электролит полностью распадается на ионы. Различные электролиты имеют различную степень диссоциации. С разбавлением раствора она увеличивается, а при добавлении одноименных ионов (одинаковых с ионами электролита) — уменьшается.

Однако для характеристики способности электролита диссоциировать на ионы степень диссоциации не очень удобная величина, так как она зависит от концентрации электролита. Более общей характеристикой является к о н с т а н т а д и с с о ц и а ц и и *K*. Ее легко вывести, применив *закон действия масс* к равновесию диссоциации электролита (*1*):

$$K = \frac{[K^{+}][A^{-}]}{[KA]}, \qquad (3)$$

где *KA* — равновесная концентрация электролита, $[K^{+}]$ и $[A^{-}]$ — равновесные концентрации его ионов (см. *Равновесие химическое*). *K* от концентрации не зависит. Она зависит от природы электролита, растворителя и температуры. Для слабых электролитов

чем больше K (константа диссоциации), тем сильнее электролит, тем больше ионов в растворе.

Сильные электролиты констант диссоциации не имеют. Формально их можно вычислить, но они не будут постоянными при изменении концентрации.

Многоосновные *кислоты* диссоциируют по ступеням, а значит, такие кислоты будут иметь несколько констант диссоциации — для каждой ступени свою. Например:

$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ — первая ступень:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}51 \cdot 10^{-3}\ (25°\ C);$$

$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$ — вторая ступень:

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}23 \cdot 10^{-8};$$

$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ — третья ступень:

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 2{,}2 \cdot 10^{-13}.$$

Всегда $K_1 > K_2 > K_3$, т. е. многоосновная кислота при диссоциации по первой ступени ведет себя как более сильная кислота, чем по второй или третьей.

Ступенчатой диссоциации подвергаются и многокислотные *основания*. Например:

СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС (1859—1927)



Шведский физико-химик, создатель теории *электролитической диссоциации*, академик шведской Королевской Академии наук.

С первых дней учебы в старинном университете города Упсала (севернее Стокгольма) Аррениус серьезно занялся физикой, хотя и лекции по химии тоже посещал охотно.

Знание физики помогло Аррениусу решить одну из важнейших проблем химии: выяснить природу растворов электролитов. В статье «О диссоциации растворенных в воде веществ», опубликованной в конце 1887 г., Аррениус сформулировал основные положения теории *электролитической диссоциации*:

1) *электролиты* в растворах состоят из частично диссоциированных молекул, количество которых растет при разбавлении раствора;

2) образующиеся при диссоциации молекул *ионы* определяют специфические физические и химические свойства растворов электролитов;

3) в бесконечно разбавленных растворах молекулы существуют только в виде ионов;

4) соединение в растворе тем более активно, чем больше оно диссоциировано на ионы.

На основании представлений об образовании активных частиц в растворах электролитов Аррениус выдвинул общую теорию образования «активных» молекул при химических реакциях. В 1889 г., изучая инверсию тростникового сахара, он показал, что скорость этой реакции определяется столкновением только «активных» молекул. Резкое повышение этой скорости с ростом температуры определяется значительным увеличением при этом количества «активных» молекул в системе. Для вступления в реакцию молекулы должны обладать некоторой добавочной энергией по сравнению со средней энергией всей массы молекул вещества при определенной температуре (эта добавочная энергия будет впоследствии названа энергией активации). Аррениус наметил пути изучения природы и вида температурной зависимости констант скорости реакции. При дальнейшем исследовании другими учеными (в первую очередь английским химиком У. Мак-Льюисом) в 1920—1930-х гг. было окончательно выведено уравнение этой зависимости, получившее имя Аррениуса. Оно стало одним из основных уравнений *химической кинетики*, а *энергия активации* — важной количественной характеристикой реакционной способности веществ (см. *Кинетика химическая, Энергия активации*). В 1903 г. Аррениус был удостоен Нобелевской премии «За чрезвычайные заслуги в развитии химии».

Научные интересы Аррениуса не ограничивались *физической химией*. Он написал около двух сотен работ по различным вопросам химии, биологии, астрофизики, космогонии. В 1923 г. Аррениус высказал мысль, что основным источником энергии Солнца является энергия, выделяющаяся при термоядерной реакции образования гелия из водорода. Работы С. Аррениуса хорошо знали в нашей стране. Признанием его вклада в развитие химии со стороны русских и советских ученых было избрание шведского ученого иностранным членом Петербургской Академии (1903) и Академии наук СССР (1925), почетным доктором Московского университета и Рижского политехнического института.

$Pb(OH)_2 \rightleftarrows Pb(OH)^+ + OH^-$
$Pb(OH)^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + OH^-$

Кислые и основные *соли* также диссоциируют ступенчато. Например:

$NaHSO_3 \rightleftarrows Na^+ + HSO_3^-$
$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$
$Mg(OH)Cl \rightleftarrows Mg(OH)^+ + Cl^-$
$Mg(OH)^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$

При этом по первой ступени соль полностью распадается на ионы, что обусловлено ионным характером связи между Na^+ и HSO_3^-, $Mg(OH)^+$ и Cl^-; диссоциация по второй ступени незначительная, так как заряженные частицы (ионы) дальнейшей диссоциации подвергаются как очень слабые электролиты.

С точки зрения теории электролитической диссоциации даются определения и описываются свойства таких классов химических соединений, как кислоты, основания, соли.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только ионы водорода. Например:

$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$
$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$

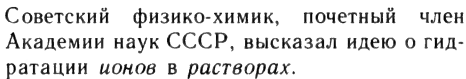
Все общие характерные свойства кислот — кислый вкус, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с основаниями, основными оксидами, солями — обусловлены присутствием ионов водорода H^+, точнее H_3O^+.

Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы:

$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca(OH)^+ + OH^-$
$Ca(OH)^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$



ИВАН АЛЕКСЕЕВИЧ КАБЛУКОВ (1857—1942)





Советский физико-химик, почетный член Академии наук СССР, высказал идею о гидратации *ионов* в *растворах*.

Еще во время обучения в Московском университете И. А. Каблуков начал проводить исследования свойств многоатомных спиртов в лаборатории *В. В. Марковникова*. Через год после окончания университета, в 1880 г., он получил командировку для продолжения исследований в лаборатории *А. М. Бутлерова* в Петербургском университете.

В конце 80-х — начале 90-х гг. И. А. Каблуков увлекся *физической химией*. Работая в лаборатории немецкого ученого В. Оствальда в Лейпциге, он обнаружил, что молекулярная электропроводность *электролитов* (например, хлористого водорода) в органических растворителях изменяется поиному, чем в водных *растворах*. В органических средах молекулярная электропроводность раствора уменьшается с его разбавлением. Этот факт был очень интересен, так как ранее В. Оствальд, *С. Аррениус* обнаружили, что в водных растворах молекулярная электропроводность при разбавлении увеличивается. Чтобы объяснить данный факт, И. А. Каблуков привлек положения гидратной теории растворов *Д. И. Менделеева*. В теории электролитической диссоциации проводилась полная аналогия между поведением газов и разбавленных растворов и игнорировалось химическое взаимодействие между растворенным веществом и раствором. В гидратной теории растворы рассматривались как системы ассоциаций частиц, которые теперь называют сольватами (для водных растворов — гидратами), но при этом не принимался во внимание распад молекул электролитов в растворе на *ионы*.

В 1889—1890 гг. одновременно И. А. Каблуков и другой русский ученый В. А. Кистяковский (1865—1952) высказали мнение, что при рассмотрении механизма растворения веществ следует учитывать положения обеих теорий: электролитической диссоциации и гидратной. В докторской диссертации «Современные теории растворов в связи с учениями о химическом равновесии» (1891) Каблуков доказал, что при растворении многих веществ образуются их ионы (положение теории электролитической диссоциации), которые сольватируются — взаимодействуют — с молекулами растворителя (положение гидратной теории). В дальнейшем И. А. Каблуков отстаивал необходимость объединения представлений обеих теорий растворов. После создания в начале XX в. сольватной теории ученый пропагандировал ее в статьях и учебниках.

Одновременно с научной деятельностью И. А. Каблуков вел преподавательскую работу. В Московском университете он прочитал первый курс *физической химии*. Опубликованный в 1900 г. учебник И. А. Каблукова «Основные начала неорганической химии» выдержал 13 изданий

Согласно теории электролитической диссоциации все общие щелочные свойства растворов — мылкость на ощупь, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с кислотами, ангидридами кислот, солями — обусловлены присутствием гидроксид-ионов OH^-.

Правда, имеются электролиты, при диссоциации которых одновременно образуются и ионы водорода, и гидроксид-ионы. Эти электролиты называются амфотерными или амфолитами. К ним относятся *вода*, гидроксиды *цинка, алюминия, хрома* и ряд других веществ. Вода, например, в незначительных количествах диссоциирует на ионы H^+ и OH^-:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Следовательно, у нее в равной мере выражены и кислотные свойства, обусловленные наличием ионов водорода H^+, и щелочные свойства, обусловленные наличием ионов OH^-.

Диссоциацию гидроксида цинка $Zn(OH)_2$ можно выразить уравнением:

$$2OH^- + Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-} + 2H^+$$

Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (сюда же относят и катион аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков. Например:

$$K_3PO_4 \rightleftarrows 3K^+ + PO_4^{3-}$$

Так диссоциируют средние соли. Кислые же и основные соли, как уже отмечалось, диссоциируют ступенчато.

Поскольку все реакции в водных растворах электролитов представляют собой взаимодействие ионов, уравнения этих реакций можно составлять в ионной форме.

Значение теории электролитической диссоциации состоит в том, что она объяснила многочисленные явления и процессы, протекающие в водных растворах электролитов. Однако она не объясняет процессов, протекающих в неводных растворах. Так, если хлорид аммония в водном растворе ведет себя как соль (диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^-), то в жидком аммиаке проявляет свойства кислоты — растворяет металлы с выделением водорода. Как основание ведет себя азотная кислота, растворенная в жидком фтороводороде или в безводной серной кислоте.

Все эти факторы противоречат теории электролитической диссоциации. Их объясняет протолитическая теория кислот и оснований.

Сам термин «диссоциация» означает распад молекул на несколько более простых частиц. В химии помимо электролитической диссоциации различают термическую диссоциацию. Это обратимая реакция, происходящая при повышении температуры. Например, термическая диссоциация водяного пара:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2,$$

карбоната кальция:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2,$$

молекул иода:

$$I_2 \rightleftarrows 2I$$

Равновесие термической диссоциации подчиняется *закону действия масс*.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Электролиты — вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. Вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, называют неэлектролитами. Электролиты — проводники второго рода. Передача электричества в них осуществляется движением положительных и отрицательных *ионов*, тогда как в проводниках первого рода — движением электронного газа.

Электролиты являются электрическими проводниками только в растворе, а некоторые из них — и в расплаве. В кристаллическом (твердом) состоянии они плохо или вовсе не проводят электрический ток.

Примером типичного электролита может служить хлорид натрия. К электролитам относятся *кислоты, основания* и *соли*. При растворении в воде они диссоциируют (распадаются) на ионы (см. *Электролитическая диссоциация*). Присутствие ионов обусловливает особые свойства электролитов по сравнению с неэлектролитами.

Для удобства изучения электролиты делят на сильные и слабые.

Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. К ним относятся: 1) почти все растворимые соли; 2) многие неорганические кислоты, например H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, HI, $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$; 3) гидроксиды *щелочных и щелочноземельных металлов*.

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы. К ним относятся: 1) почти все растворимые органические кислоты; 2) некоторые неорганические кислоты, например: H_2CO_3, H_2S, HNO_2, $HClO$, H_2SiO_3, H_3BO_3; 3) многие гидроксиды металлов (кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов), а также гидроксид аммония NH_4OH. К слабым электролитам относится *вода*.

Слабые электролиты не могут создавать большой концентрации ионов в растворе.

Сильные и слабые электролиты учитываются при написании ионных уравнений реакций. Однако деление это условно.

Сила электролита в значительной степени зависит от природы растворителя. Так, хлорид натрия — сильный электролит в водном растворе и слабый —

в растворителе с более низкой диэлектрической проницаемостью, например в спирте.

Электролиты очень важны в науке и технике. Они служат средой для проведения электролиза и многих химических синтезов. Их содержат все жидкие системы в живых организмах.

ЭЛЕКТРОН

Электрон — элементарная частица, носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда в природе. Электрон обладает отрицательным зарядом, величина которого составляет, по современным данным, $-1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ кулон или $-4{,}803242 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ, а масса электрона равна $0{,}9109534 \cdot 10^{-27}$ г.

Установление существования электрона было подготовлено трудами многих выдающихся исследователей. В 1897 г. электрон был открыт английским физиком Дж. Дж. Томсоном.

Для химии электрон представляет большой интерес, так как эта частица — неотъемлемая составная часть *атомов* и *молекул*. Движение электрона, как и других элементарных частиц, подчиняется законам квантовой механики (см. *Квантовая химия*). В чем же заключается главная особенность квантовомеханического описания движения микрообъектов? Рассмотрим такой опыт. Электроны определенной энергии, вылетая из источника, проходят поодиночке через маленькие отверстия, находящиеся в поставленной на их пути преграде (например, пластинке), а затем попадают на фотопластинку, вызывая ее почернение. После проявления фотопластинки на ней можно увидеть совокупность чередующихся светлых и темных колец (рис. 1), т. е. дифракционную картину. Дифракционная картина представляет собой очень сложное физическое явление, включающее в себя как собственно дифракцию — огибание волной препятствия, так и интерференцию, т. е. наложение вторичных волн. И дифракция, и интерференция говорят о наличии у электрона волновых свойств, ибо только волны способны огибать препятствия и налагаться друг на друга в местах их встречи. Однако, попадая на фотослой, электрон дает почернение лишь в одном месте, в одном зерне фотослоя, что свидетельствует о наличии у него корпускулярных свойств. Ведь, будь он волной, он засвечивал бы, более или менее равномерно, всю пластинку.

Таким образом, получается, что в одних условиях, скажем проходя через малое отверстие, электрон ведет себя как волна, тогда как в других, засвечивая фотопластинку,— как частица (корпускула).

Вследствие дифракции электрон, пройдя отверстие, может в принципе попасть в любую точку фотопластинки, но с разной вероятностью. Иными словами, можно говорить о вероятности обнаружения электрона в той или иной области фотослоя или, более общо, в области пространства. Именно с помощью понятия вероятности описывают физики движение электрона.

Часто вероятность нахождения электрона в пространстве изображают наглядно с помощью множества точек, похожего на облако (рис. 3). Поэтому, говоря о вероятности обнаружения электрона в той или иной области пространства, употребляют выражения «электронное облако», «распределение электронной плотности» или просто «электронная плотность». Следует помнить, что электронное облако — это не наглядный образ самого электрона, «размазанного» в пространстве, а лишь наглядное изображение распределения вероятности его нахождения в разных областях пространства, т. е. в конечном счете электронное облако характеризует движение электрона (см. *Атом*).

Распределение электронной плотности в атомах и молекулах — их важнейшая характеристика, так как позволяет понять многие их физико-химические свойства (см. *Химическая связь*). Кроме того, все химические реакции сопровождаются изменением распределения электронной плотности в реагентах. При этом химики выделяют в особую группу *окислительно-восстановительные реакции*, в которых происходит кажущийся перенос электронов от одних частиц к другим. «Кажущийся» — так как в действительности, как правило, электронная плотность изменяется постепенно, непрерывно подстраиваясь под движения ядер. Однако в последнее время были изучены реакции, в которых сначала переносится электрон, а затем происходит существенное перемещение атомных ядер. Примером может служить следующая газофазная реакция:

$$\overbrace{K + I}_2 \rightarrow K^+ + I_2^- \rightarrow KI + I$$

Благодаря скачку электрона реакция начинается на таком расстоянии между K и I_2, когда обычные химические силы еще практически равны нулю. Химические реакции в ионосфере, многие окислительно-восстановительные реакции в растворах и на электродах, многие радиационно- и фотохимические процессы, некоторые каталитические окислительно-восстановительные процессы, процессы дыхания и *фотосинтеза* в живых организмах — вот далеко не полный перечень сложных процессов, включающих в себя стадию переноса электрона.

В последние годы возникло еще одно направление в «химии электрона» — изучение так называемого сольватированного электрона ($\bar{e}_s$). Понятие о $\bar{e}_s$ появилось впервые при изучении свойств растворов *щелочных металлов* в жидком аммиаке. Эти растворы имеют яркую окраску: синюю, голубую или бронзовую. С ростом концентрации металла уменьшается плотность раствора, повышается его электропроводность, а при больших концентрациях появляется характерный блеск и ряд других металлических свойств. Еще в начале XX в. было высказано

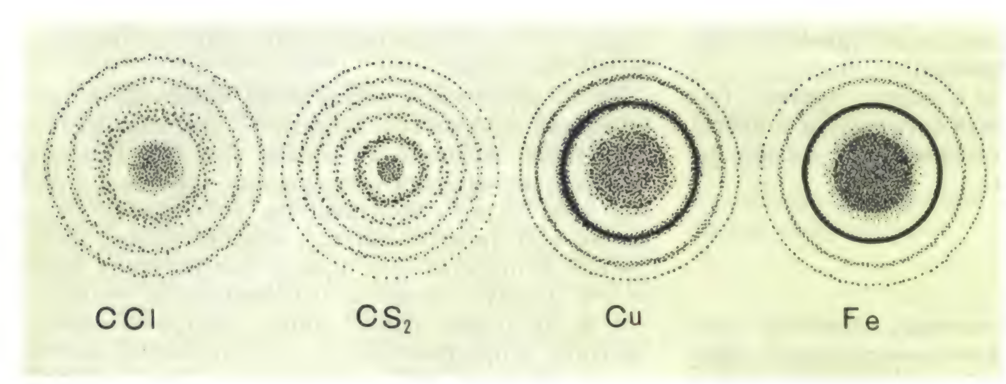


Рис. 1. Электронограммы газов (слева) и кристаллов (справа). Центральное пятно обусловлено нерассеянным пучком электронов, а кольца — электронами, рассеянными под разными углами

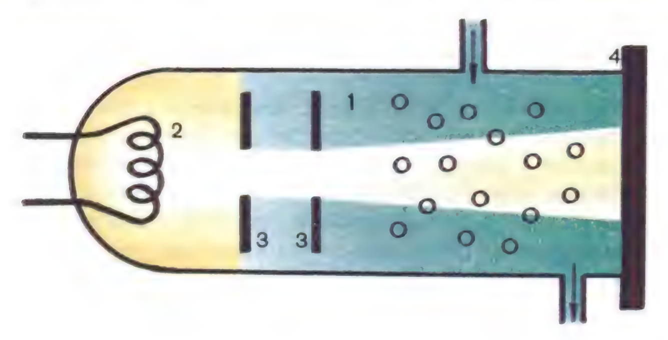
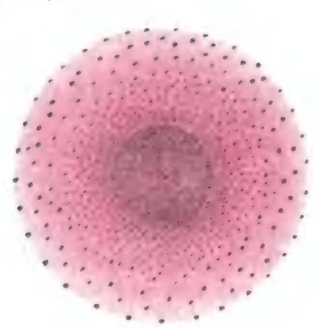


Рис 2. Принципиальная схема электронографа для изучения строения молекул газов: 1 — пары исследуемого вещества; 2 — источник электронов (сильно нагретая металлическая нить); 3 — устройство для ускорения электронов; 4 — фотопластинка. Встречаясь с молекулами, электроны дифрагируют. Результат дифракции регистрируется на фотопластинке.

Рис. 3. Электронное облако атома водорода.



предположение, впоследствии полностью подтвердившееся, что щелочной металл, растворяясь в аммиаке, диссоциирует на ион металла и сольватированный электрон: $Me + xNH_3 \rightarrow \bar{e}(NH_3)_x + Me^+$. В 1960-х гг. был открыт сольватированный электрон в воде. Если мы возьмем водный раствор, то электрон в нем долго не «живет». Он сравнительно быстро (время жизни электрона в воде составляет примерно миллисекунду) вступает в реакцию с молекулами воды:

$$\bar{e}(H_2O) + H_2O \rightarrow H + OH^-$$

Сольватированные электроны играют большую роль в химических превращениях, происходящих под действием ионизирующих излучений, а также в электрохимических реакциях (см. *Электрохимия*).

Электроны позволяют химикам установить структуру молекул и кристаллов. На рис. 2 показана принципиальная схема электронографа для изучения молекул газов. Получаемые с помощью этого прибора электронограммы имеют вид, показанный на рис. 1. Характер колец и их интенсивность на электронограмме зависят от строения исследуемых молекул. Существующие методы расшифровки электронограмм дают возможность установить по ним симметрию молекулы, величины валентных углов и межъядерных расстояний.

Особенностями движения электронов в атомах, подчиняющегося законам квантовой механики, определяются оптические, электрические, магнитные, химические и механические свойства веществ.

Электроны участвуют в электромагнитных, слабых и гравитационных взаимодействиях (см. *Атом*).

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Электроотрицательность — способность *атома* в *молекуле* притягивать к себе *электроны*, участвующие в образовании *химической связи*. Эта способность оценивается эмпирическими величинами относительной электроотрицательности. У *лития* она принята равной 0,97, тогда у остальных элементов получаются простые и удобные для сравнения величины (см. шкалу). Очевидно, у *инертных газов* относительная электроотрицательность равна нулю, так как внешняя электронная оболочка в их атомах завершена и устойчива.

Шкала относительной электроотрицательности элементов:

H 2,1						
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,1	S 2,6	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96

Существуют различные способы вычисления относительной электроотрицательности и несколько вариантов шкалы.

Приведенная общепринятая шкала охватывает величины от 0,86 для *цезия* до 4,10 у *фтора*. Сопоставляя их, легко заметить, что относительная электроотрицательность подчиняется *периодическому закону химических элементов*: в каждом периоде она обычно возрастает с увеличением порядкового номера элемента, а в каждой подгруппе — уменьшается. *Фтор* — наиболее электроотрицательный элемент, *цезий* — наиболее положительный. *Неметаллы* характеризуются большой электроотрицательностью, *металлы* — небольшой (примерно 1,7 и меньше). При химическом взаимодействии валентные электроны смещаются к атому с большей электроотрицательностью.

Величина относительной электроотрицательности элементов определяет многие свойства образованных ими веществ, такие, как полярность ковалентной связи (см. *Химическая связь*), знак *степени окисления*, реакционная способность. Так, смещение электронной плотности связи C=O в *альдегидах* в сторону *кислорода* и подвижность *водорода* в карбоксильной группе COOH объясняются большей электроотрицательностью кислорода по сравнению с *углеродом*.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия — раздел *физической химии*, изучающий процессы переноса тока в электролитах, объемные и поверхностные свойства твердых и жидких тел, содержащих подвижные *ионы*.

Эта наука зародилась в начале XIX в., когда был создан первый длительно действующий источник постоянного электрического тока — вольтов столб. Но

ГЕМФРИ ДЭВИ (1778—1829)



Английский физик и химик, президент Лондонского королевского общества, один из основателей *электрохимии*.

Дэви уже в юности заинтересовался химией. С 1798 г. он начал работать в Пневматическом институте, расположенном в пригороде Бристоля. За 3 года работы там Дэви изучил физиологическое действие различных газов: метана, двуокиси углерода, водорода и особенно закиси азота, которая считалась тогда источником различных заболеваний. Ученый открыл обезболивающее действие закиси азота, установил состав этого соединения — оксида азота (I) N_2O.

В 1800 г. Дэви одним из первых провел электрохимическое разложение *воды* при помощи вольтова столба и подтвердил представление *А. Л. Лавуазье*, что вода состоит из *кислорода* и *водорода*.

В 1800—1806 гг. Дэви исследовал действие гальванического электричества на различные вещества и пришел к следующим выводам:

1) образование химических соединений происходит за счет взаимного притяжения разноименно заряженных (положительных и отрицательных) частиц;

2) действие гальванического электричества на растворы веществ объясняется тем, что их положительно и отрицательно заряженные частицы отталкиваются от одноименных полюсов батареи и притягиваются к разноименным;

3) существует тесная связь между величиной и знаком зарядов веществ и их химическим сродством.

На электрохимической теории основывались многочисленные опыты по электролитическому получению чистых веществ, которые провел ученый. Подвергая электролизу расплавы едкого кали и едкого натра, Дэви наблюдал на отрицательном электроде образование металлических шариков калия и натрия. В 1808 г. Дэви разработал способ электролиза солей *щелочноземельных металлов* на платиновом аноде, окруженном катодом — ртутью. Получившиеся амальгамы щелочноземельных металлов ученый затем разделял *возгонкой* на ртуть и металл. Таким образом в 1808 г. Дэви получил в чистом состоянии *магний, кальций* и *барий*, установил металлическую природу *стронция*. Спустя 2 года при помощи электролита ему удалось доказать элементарную природу *хлора*. В 1813 г. Дэви и независимо от него *Ж. Л. Гей-Люссак* установили, что *иод* — химический элемент, а не соединение. Дэви впервые применил электролиз для изучения свойств *фтора*. Но выделить фтор в свободном состоянии не смог.

В начале XIX в. Дэви прочитал первый курс лекций по сельскохозяйственной химии. Его идея о важной роли минеральных солей в питании растений стала основополагающей в *агрохимии*.

Советский ученый академик В. И. Вернадский писал: «Гемфри Дэви — блестящий экспериментатор, физик и химик, охватывавший всю науку своего времени, является одной из самых ярких фигур первой половины столь богатого ими XIX столетия».

подлинной теоретической основой электрохимии стала теория *электролитической диссоциации*, созданная в 80-х гг. XIX в.

Электродвижущая сила (ЭДС) в *химических источниках тока* возникает благодаря химическому взаимодействию веществ. Первые же химические источники тока — вольтовы столбы — помогли открыть и получить в свободном состоянии ряд новых химических элементов — *натрий, калий, кальций* и др. Позже выяснилось, что с помощью электричества можно получить не только простые, но и сложные вещества и никаким другим способом нельзя непрерывно и в столь широких пределах изменять скорость химических реакций.

В становлении электрохимии как науки важную роль сыграли работы *М. Фарадея, Г. Дэви,* Р. Клаузиуса, *Й. Берцелиуса*, Дж. Гиббса, *С. Аррениуса, И. А. Каблукова*, Р. Герни, А. Н. Фрумкина.

Электрохимические процессы состоят из нескольких стадий: диффузии, миграции (передвижения) заряженных частиц под действием электрического поля, переноса заряда и масс вещества (в виде ионов). Возможно также выделение пузырьков газа, включение освободившихся атомов в «чужие» кристаллические решетки, насыщение поверхности электрода водородом, возникновение в электролите зародышей *кристаллизации* и т. д.

Аналитической химии электрохимия дала один из широко применяемых методов исследования веществ — полярографию. Качественный и количественный состав исследуемых веществ определяют по зависимости силы тока от потенциала ртутного капельного электрода. Современные усовершенствованные полярографические методы позволяют установить в миллилитре раствора примеси веществ порядка 10^{-10} г.

Электрохимические методы, использующие измерения ЭДС гальванических элементов, позволяют изу-



ЙЕНС ЯКОБ БЕРЦЕЛИУС (1779—1848)



Шведский химик, президент шведской Королевской Академии наук, развил представления химической атомистики, разработал электрохимическую теорию состава веществ, заложил основы современной химической символики и номенклатуры.

Уже в начале своей научной деятельности Берцелиус выдвинул представления, на основе которых впоследствии была создана электрохимическая теория. Ученый считал, что у атомов одних веществ преобладает положительный заряд, у атомов других — отрицательный. Берцелиус распределил все известные тогда элементы в ряд, который начинался самым электроположительным элементом (им считался калий). Все элементы ученый разделил на два класса: электроположительные — металлы — и электроотрицательные — неметаллические вещества. Их он назвал металлоидами.

По мнению Берцелиуса, все химические реакции сводятся к взаимодействию положительно и отрицательно электрически заряженных частиц. С точки зрения электрохимической дуалистической теории состава вещества каждое соединение должно состоять из двух частей: электроположительной и электроотрицательной. Эта теория в первой трети XIX в. была признана большинством химиков и широко применялась для объяснения различных явлений.

Однако на ее основе невозможно было объяснить многие важные превращения органических веществ, например реакцию *замещения*. Поэтому с 1830-х гг. электрохимическая теория стала подвергаться критике и постепенно утратила свое господствующее значение. Однако положенная в ее основу идея об электрической природе химических соединений оказалась рациональной и впоследствии возродилась как в электрохимических представлениях о природе растворов электролитов (см. *Электролитическая диссоциация*), так и в современных электронных теориях строения веществ (см. *Химическая связь*).

Исследования Берцелиуса сыграли значительную роль и в становлении химической атомистики. С замечательной точностью ученый определил атомные массы 46 из 55 известных в то время элементов, а также установил состав примерно 2000 соединений (см. *Атомно-молекулярное учение*).

Берцелиус открыл новые элементы: *церий, торий, селен, кремний*, выделил в свободном состоянии *цирконий, титан, тантал*. Он также усовершенствовал методы проведения лабораторных исследований: начал применять резиновые трубки и пробки, предложил новые конструкции деревянных штативов, сделал более точными методы взвешивания веществ и их разделения.

Будучи крупнейшим ученым своего времени, Берцелиус обогатил открытиями различные области химической науки. Он ввел такие важнейшие понятия, как *органическая химия, катализ, аллотропия, изомерия.*

Большой заслугой ученого стала реформа химического языка — *химической номенклатуры.* Современные символы химических элементов были предложены Берцелиусом. Знаком признания научных заслуг Й. Берцелиуса русскими учеными было его избрание почетным членом Петербургской Академии наук.

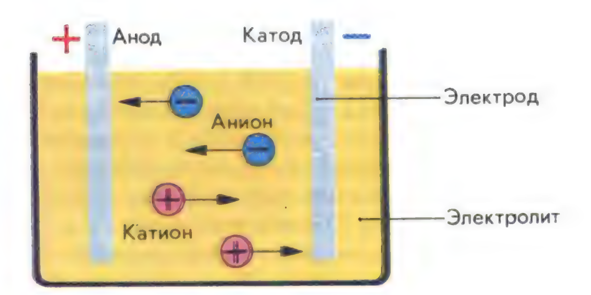
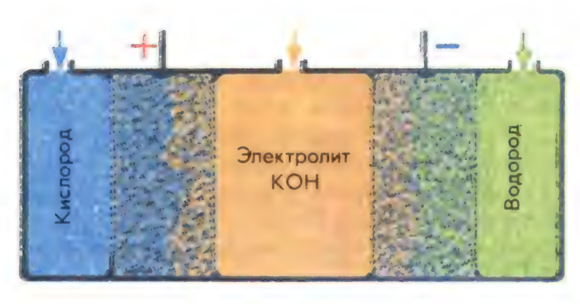


Схема электролиза.



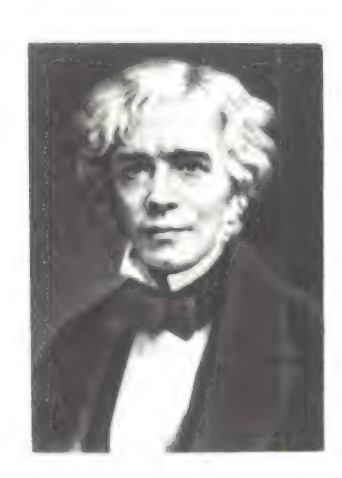
Принципиальная схема гальванического элемента одноразового действия со щелочным электролитом.

чать механизмы, термодинамику и кинетику реакций (см. *Кинетика химическая*, *Термодинамика химическая*).

В промышленности с помощью электрохимии разработаны основы производства таких важных продуктов, как сода, *хлор*, *щелочные металлы*, *алюминий*. Широко применяется электрохимическое рафинирование (очистка от примесей) цветных и редких металлов. С помощью электросинтеза получают и новые химические продукты. В наше время большие возможности открылись перед электрохимией в области органического синтеза. Так, с помощью электричества получены многие органические димеры и полимеры (см. *Полимеризация*).

Электрохимия помогает также бороться с *коррозией металлов*, в основном двумя способами: нанесением гальванических покрытий и собственно электрохимически (катодная и анодная защита).

МАЙКЛ ФАРАДЕЙ (1791—1867)



Английский физик и химик, член Лондонского королевского общества, один из создателей *электрохимии*, открыл законы электролиза, изучил химическое действие электрического тока.

Сын кузнеца из предместья Лондона, М. Фарадей уже в 14 лет вынужден был оставить начальную школу. Шесть лет он проработал учеником переплетчика, перечитав за это время множество книг, которые заказчики приносили в переплетную мастерскую. Заинтересовавшись работами по физике и химии, юноша стал посещать лекции крупных ученых. После одной из лекций *Г. Дэви* Фарадей попросил разрешения помогать ученому в исследованиях. Так в 1813 г. начался путь Фарадея в науку.

Фундаментальные труды Фарадея по физике общеизвестны, но он внес замечательный вклад и в развитие химии.

Изучая электролиз — превращение веществ под действием электрического тока, в 1833—1834 гг. он открыл два основных количественных закона электролиза: массы превратившихся при электролизе веществ пропорциональны количеству электричества, пропущенного через раствор электролита (1-й закон), и химическому эквиваленту вещества, находящегося в электролите (2-й закон). Фарадей определил количество электричества, необходимое для выделения при электролизе на одном из электродов 1 г/экв различных веществ. Оно равно примерно 96 500 кулонам. В настоящее время установлено, что эта величина, называемая постоянной Фарадея, равна 96484,56 ± 0,27 Кл/моль.

Фарадей ввел в науку основные термины электрохимии: электролит, электрод, анод, катод, катион, анион, ион, электролиз.

Работы Фарадея оказали влияние и на развитие других областей химии.

В 1821 г. при хлорировании этилена Фарадей получил соединения, позже названные гексахлорэтаном и тетрахлорэтаном. В 1823—1824 гг. ученый разработал метод сжижения газов под действием давления и охлаждения газовой смеси. Используя этот метод, он впервые получил жидкие хлор, двуокись серы, двуокись углерода, аммиак, сероводород. В 1825 г. Фарадей выделил из конденсированного светильного газа, полученного из каменного угля, бензол и газ, названный впоследствии изобутиленом. Открытие этого газа, который имеет такой же элементный состав, как и этилен, но вдвое большую плотность, привело Фарадея к заключению, что данные вещества различаются между собой способом соединения составляющих их элементов. Это наблюдение, а также открытие Фарадеем в 1826 г. двух различающихся по свойствам сульфонафталиновых кислот сыграли значительную роль в исследовании изомерии.

Технике и быту электрохимия дала многочисленные химические источники тока — гальванические элементы (батарейки), аккумуляторы, топливные элементы. В гальванических элементах одноразового действия энергия заключена в виде скрытой энергии пространственно разделенных реагентов. Элементы длительного действия делаются обычно с щелочным электролитом и цинковым анодом. Катодом же служат оксиды меди, марганца, ртути. Из аккумуляторов (их, в отличие от батарей, можно многократно подзаряжать и перезаряжать) самые важные — свинцовые (электролит — серная кислота, электроды из свинца и диоксида свинца PbO_2).

Свинцовые аккумуляторы устанавливают на автомобилях.

Топливные элементы — это те же гальванические элементы, но в качестве анодного реагента в них используется твердое, жидкое или газообразное топливо.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Элементоорганические соединения — органические вещества, молекулы которых содержат химическую связь «элемент — углерод». К этой группе, как правило, не относят вещества, содержащие связи *углерода* с атомами *азота, кислорода, серы* и *галогенов*. Согласно такой классификации, одним из элементоорганических соединений считается, например, метилнатрий CH_3Na, но к ним не относится метилат натрия CH_3ONa, так как он не имеет связи „элемент — углерод".

Элементоорганические соединения различаются как по химическим и физическим свойствам, так и по методам их получения. Большую группу представляют металлоорганические соединения. Пер-



АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ НЕСМЕЯНОВ (1899—1980)

Советский химик-органик, академик, один из создателей химии *элементоорганических соединений*, дважды Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Государственной премий.

Научная деятельность Несмеянова началась в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова. После окончания химического факультета в 1922 г. Несмеянова оставили там для проведения самостоятельных исследований. Первый большой успех пришел в 1929 г., когда ученый разработал новый метод синтеза ртутьорганических соединений (диазометод). В настоящее время ртутьорганические соединения используют в органическом синтезе, особенно при промышленном синтезе ацетилена.

В 30—40-х гг. исследователи под руководством Несмеянова применили диазометод для синтеза *ароматических* и *гетероциклических* металлоорганических *соединений олова, свинца, висмута, мышьяка* и других *металлов*. Многие из них применяются в органическом синтезе для получения новых металлоорганических соединений, служат катализаторами при проведении важных химических процессов.

Большое значение для практики имеют изученные Несмеяновым и его сотрудниками в 60—70-е гг металлоорганические соединения переходных металлов: *титана, церия, вольфрама, марганца, железа* и др. При этом были подробно исследованы небензоидные системы с сильно выраженными ароматическими свойствами — новый класс органических веществ (ценовые соединения). В этих системах металл в степени окисления +2 располагается между двумя пятичленными углеродными кольцами Наиболее полно в лаборатории Несмеянова исследованы свойства первого представителя этого ряда — ферроцена (с центральным атомом железа). Большая устойчивость этого соединения к нагреванию на воздухе (до 400° С), к действию концентрированных кислот, сильных щелочей открывает широкие перспективы его использования в различных областях практики

С начала 50-х гг. под руководством А. Н. Несмеянова начались работы по получению искусственной пищи. На основе *белка* в лаборатории изготовлялись вещества, по питательности, а также по внешнему виду, вкусу и запаху мало отличающиеся от натуральных продуктов.

Достижения созданной академиком А. Н. Несмеяновым научной школы во многом определили мировой уровень изучения элементоорганических соединений

Большая научная работа постоянно сочеталась у Несмеянова с педагогической и общественной деятельностью. Он был ректором МГУ имени М В. Ломоносова, директором Института элементоорганических соединений, в течение ряда лет возглавлял Академию наук СССР.

вые из них — диметилцинк $(CH_3)_2Zn$, диэтилцинк $(C_2H_5)_2Zn$ — были получены в 1849 г. английским химиком Э. Франклендом. Соединения *цинка* широко применялись в синтезах *А. М. Бутлеровым* и другими учеными-химиками конца XIX в. Решающую роль в развитии химии элементоорганических соединений сыграло открытие магний- и ртутьорганических веществ. Они используются при синтезах многих элементоорганических и органических соединений.

Магнийорганические соединения были открыты в 1899 г. французским химиком Ф. Барбье и глубоко изучены его коллегой В. Гриньяром. Последний разработал метод их синтеза из галогеносодержащих углеводородов: $RX + Mg \rightarrow RMgX$ (R — углеводородный радикал, например CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и др., а X — атом галогена). В наше время реакции, подобные реакции Гриньяра, стали общим методом получения металлоорганических соединений (Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al и Zn). Причем если атом металла не одновалентен, то он образует металлоорганические соединения, содержащие как органические радикалы, так и атомы галогенов: CH_3MgCl, C_6H_5ZnBr, $(C_2H_5)_2AlCl$.

Исследования в области ртутьорганических соединений, а также соединений *свинца*, *олова* и других металлов были начаты *А. Н. Несмеяновым* в 1920-х гг. Ртутьорганические соединения применяют для синтеза веществ, содержащих менее электроотрицательные элементы, стоящие в ряду напряжений до Hg (см. *Ряд напряжений*). Так получают очень активные соединения *щелочных металлов* и *алюминия*:

$$(C_2H_5)_2Hg + 2Na \rightarrow 2C_2H_5Na + Hg$$

С помощью металлоорганических соединений получены различные производные *углеводородов*.

Многие металлоорганические соединения чрезвычайно легко реагируют с различными веществами. Так, метилнатрий и этилнатрий взрываются при соприкосновении с воздухом; самопроизвольно воспламеняются на воздухе органические соединения Be, Ca, Ba, B, Al, Ga и др.

Соединения Li, Mg и Be воспламеняются даже в атмосфере CO_2.

Поскольку металлоорганические соединения очень легко окисляются, работа с ними требует специальной техники. Значительно устойчивее эфирные растворы магнийорганических веществ. Ими и пользуются обычно в лабораторной практике.

Химическая связь «элемент — углерод» в элементоорганических соединениях бывает как полярной (ионной), так и неполярной. Металлы, катионы которых имеют малый объем и большой заряд, образуют ковалентные связи; так возникают ртутьорганические соединения и соединения элементов IV и V групп. Металлы, легко отдающие электроны, т. е. имеющие большой объем и малый заряд ядра, например *щелочные металлы*, образуют ионные связи, в которых атом углерода С несет отрицательный заряд $>C^{-}M^{+}$ (M — атом металла). Наличие отрицательного заряда на атоме углерода таких соединений позволяет использовать их как катализаторы реакций *полимеризации* при получении синтетических каучуков. С помощью металлоорганических соединений *алюминия* и *титана* получают полиэтилен, полипропилен и другие *полимеры*.

В элементоорганических соединениях *фосфора* и *мышьяка* связи элемент — углерод поляризованы в обратном, по сравнению с другими металлоорганическими соединениями, направлении. Поэтому их химические свойства сильно отличаются от свойств иных веществ аналогичного состава. Родственный углероду элемент *кремний* образует с ним прочные малополярные связи. При этом возникает возможность использовать способность кремния заменять посредством химических реакций нестабильные (неустойчивые) связи $>Si{-}Cl$, $>Si{-}H$ и $>Si{-}OH$ на связи $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ с образованием полимерных цепей. Кремнийорганические полимеры ценны тем, что сохраняют свои свойства как при высоких, так и при низких температурах, устойчивы к действию кислот и щелочей. Покрытия из таких полимеров надежно защищают материалы от разрушающего действия влаги. Эти соединения являются отличными электроизоляторами. Из линейных кремнийорганических полимеров изготовляют смазки, гидравлические жидкости, выдерживающие и высокие, и низкие температуры, а также каучуки.

Элементоорганические соединения находят все большее применение в различных областях человеческой деятельности. Так, ртуть- и мышьякорганические вещества применяют в медицине и в сельском хозяйстве как бактерицидные, лекарственные и антисептические препараты; оловоорганические соединения — в качестве *инсектицидов* и *гербицидов* и т. д.

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКИЕ

Это понятие, пожалуй, одно из самых важных в естествознании. Ведь все многообразие окружающей нас природы состоит из сочетаний сравнительно небольшого числа химических элементов. В организме человека содержится около 70 элементов.

Нет точных сведений, откуда произошло слово «элемент». Согласно одной из версий, оно образовалось при последовательном произношении букв латинского алфавита — *l*, *m*, *n*, *t*. Прочтя их, вы получите «эль», «эм», «эн», «тэ». Этим подчерки-



валось, что как слова состоят из букв, так и все тела сложены из элементов.

В различные исторические эпохи в понятие «элемент» вкладывался разный смысл. Древнегреческие философы в качестве «элементов» рассматривали четыре «стихии» — тепло, холод, сухость и влажность. Сочетаясь попарно, они образовывали четыре «начала» всех вещей — огонь, воздух, воду и землю. В средние века к этим «началам» добавились соль, сера и ртуть. Долгое время царила неопределенность, пока в XVII в. *Р. Бойль* не высказал мысль, что все элементы носят материальный характер, а их число может быть достаточно велико и многие элементы еще предстоит открыть.

Элементами стали называть простые тела, которые не удавалось разложить химическими методами на еще более простые. В 1789 г. французский химик *А. Лавуазье* составил «Таблицу простых тел», в которую включил все известные к тому времени элементы, а также, как оказалось впоследствии, и некоторые сложные вещества.

В начале XIX в. английский ученый *Д. Дальтон* приписал каждому элементу количественную характеристику — атомный вес (атомная масса). Элемент стали рассматривать как химическую индивидуальность. В 1871 г. *Д. И. Менделеев* четко разграничил понятия «простое тело» и «элемент». Он писал: «Простое тело есть вещество, металл или металлоид, с рядом физических признаков и химических реакций. Под именем элементов должно подразумевать те материальные части простых или сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств». Менделеев считал: углерод — элемент, а уголь, графит, алмаз — простые вещества. Для Д. И. Менделеева понятие «элемент» было отвлеченным. Оно получило конкретное определение с разработкой модели *атома*.

Теперь понятие «химический элемент» определено точно. Это совокупность атомов с одинаковыми зарядами ядер (Z). Для каждого элемента известны разновидности атомов, отличающихся по массе (или, точнее, по числу *нейтронов* в ядрах). Эти разновидности называются *изотопами*.

В периодической системе ныне размещено 110 элементов. Некоторые (с $Z=106-110$) еще не имеют названий и символов (см. *Трансурановые элементы*) Из-за малых периодов полураспада их изотопов элементы с $Z=103-110$ могут изучаться лишь в количествах буквально единичных атомов. Около 90 элементов существуют в природе; остальные получены искусственно, с помощью *ядерных реакций*. Самый тяжелый элемент, обнаруженный (хотя и

Схема распространения в природе химических элементов.

в ничтожных количествах) в природе,— *плутоний* ($Z=94$). Он является, таким образом, естественной верхней границей *периодической системы химических элементов*.

Содержание различных элементов в природных объектах колеблется в широких пределах. На Земле и в космосе элементы распространены по-разному. Сравните кривые распространенности элементов, показанные на с. 307. Видно, что преобладающие элементы на нашей планете — *кислород* и *кремний*, тогда как в космосе господствуют *водород* и *гелий*. С чем связано такое резкое различие? На протяжении миллиардов лет Земля испытывала сложную химическую эволюцию. Значительная часть элементов, существующих в газообразном состоянии (водород, *инертные газы*), почти совсем улетучились из земной атмосферы. Однако заметна и общая закономерность: уменьшение содержания элементов по мере роста Z (заряда ядра атома) и на Земле, и в космосе.

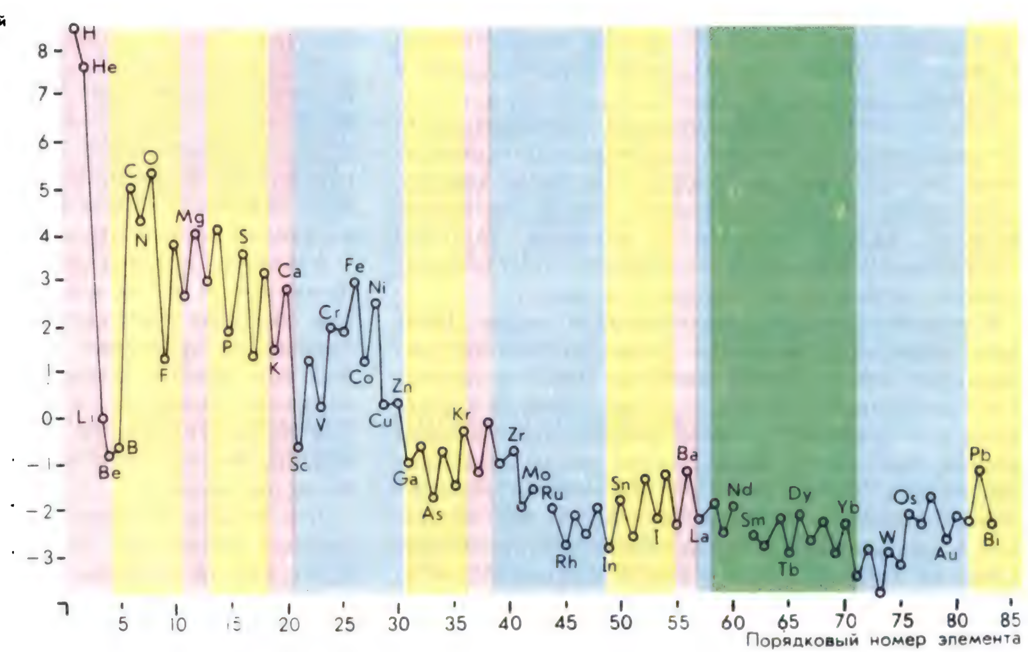
Всего лишь 8 химических элементов — *кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий* и *магний* — составляют более 99% земной коры по массе, на долю остальных приходится менее 1%, и именно среди этих элементов наблюдается резкое различие в распространенности. Геохимики пользуются понятием «редкие элементы» (их содержание составляет в среднем менее 10^{-4}% массы этого 1%) и «рассеянные элементы» (они фактически не образуют собственных минералов, а содержатся как примеси к другим).

Исторически сложились такие названия определенных совокупностей элементов, как органогены (*углерод, азот, кислород* и *водород* — основные элементы, входящие в состав органических веществ), *галогены, щелочные* и *щелочноземельные металлы, платиновые металлы, редкоземельные элементы, радиоактивные элементы, трансурановые элементы*.

Все химические элементы произошли в результате сложных космических процессов ядерного синтеза, задолго до того, как образовались Солнечная система и планета Земля. Элементы, имеющие стабильные или долгоживущие радиоактивные изотопы (*торий* и *уран*), вошли в состав Земли как первичные элементы. Естественные радиоактивные элементы, входящие в ряды радиоактивных превращаемостей урана и тория, являются вторичными. Их периоды полураспада невелики, гораздо меньше возраста Земли, поэтому их первоначальные «ресурсы» давным-давно исчезли. Теперь они, так сказать, заново образуются на Земле — как продукты последовательных радиоактивных превращаемостей урана и тория. Следовательно, содержащиеся на нашей планете химические элементы различаются по своему происхождению.

Форма существования химических элементов в свободном состоянии называется *простым веществом*. Некоторые химические элементы известны в виде двух или более простых веществ (см. *Аллотропия*), так называемых аллотропических модификаций. В настоящее время все обнаруженные на Земле элементы, а также некоторые синтезированные элементы (*технеций, прометий, нептуний, плутоний*, америций, берклий, калифорний) получены в свободном виде. *Инертные газы* встречаются в природе исключительно в виде простых веществ, несколько элементов — в виде простых веществ и соединений, но

Логарифмы величин относительной распространенности химических элементов.



большинство — только в форме соединений. Агрегатное состояние большинства простых веществ при нормальных условиях — твердое. Жидкости — лишь *бром* и *ртуть*. *Водород, азот, кислород, фтор, хлор*, гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон газообразны.

По своим химическим свойствам элементы подразделяются на два больших класса: *металлы* и *неметаллы*. Из 110 элементов 88 — металлы. Их характерная особенность — способность образовывать элементарные, положительно заряженные *ионы* при химических взаимодействиях и наличие свободных, не связанных с определенными атомами *электронов*. Однако граница между металлами и неметаллами довольно расплывчата.

Открытие существующих в природе элементов происходило в течение длительного времени. Хронологическая последовательность открытий химических элементов зависела, во-первых, от их специфических свойств, во-вторых, от разработки новых методов химического анализа.

В первую очередь человеку стали известны так называемые элементы древности (*золото, серебро, ртуть, железо, олово, свинец, сера, углерод*), потому что они встречаются на Земле в свободном (самородном) состоянии или их легко получить из содержащих их минералов. Однако это не были открытия в полном смысле слова, так как датировать их невозможно.

В средние века, в период господства *алхимии*, случайно были открыты и изучены *мышьяк, сурьма, висмут, цинк* и *фосфор*, хотя то, что они являются химическими элементами, стало ясно спустя несколько столетий.

Массовое открытие новых элементов началось во второй половине XVIII в. Исследования по пневматической химии (изучение свойств газов) привели к открытию таких важных элементов, как *азот* и *кислород*.

Многие элементы были открыты благодаря химико-аналитическому методу. С помощью его обнаружено около 30 новых элементов. Разработка электрохимического метода пополнила список элементов *натрием, калием, магнием* и *кальцием*. Методом *спектрального анализа* было доказано существование *рубидия, цезия, индия, таллия* и *галлия*.

К моменту открытия *периодического закона* (1869) было известно 63 элемента. Периодическая система позволила предсказывать свойства новых элементов и в значительной степени устранила момент случайности в их открытиях. Теперь каждый новый элемент должен был занять определенное место в таблице Менделеева. До физического обоснования периодического закона в границах системы между водородом и ураном были открыты почти все стабильные элементы (кроме *гафния* с $Z=72$ и *рения* с $Z=75$) и почти все *радиоактивные элементы* (кроме *астата*, $Z=85$, *франция* $Z=87$, *технеция* $Z=43$ и *прометия* $Z=61$).

Технеций, астат и *прометий*, а также 18 *трансурановых элементов* были получены искусственно, с помощью *ядерных реакций*.

Многие химические элементы (главным образом металлы) первоначально были выделены в форме соединений, а получены в свободном виде иногда много лет спустя. Это было связано с трудностями химического выделения этих элементов из соединений.

В наше время почти все химические элементы находят то или иное практическое применение. Некоторые элементы, считавшиеся ранее бесперспективными, теперь играют исключительно важную роль (например, *бериллий, титан, цирконий, галлий, германий, тантал, рений*) — как материалы новой техники.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Скорость подавляющего большинства химических реакций увеличивается при повышении температуры. В начале 80-х гг. XIX в. голландский физико-химик *Я. Вант-Гофф* показал, что скорость большинства химических реакций возрастает приблизительно в 2—4 раза при повышении температуры на каждые 10° С.

В 1889 г. шведский ученый *С. Аррениус*, обобщив результаты, полученные к тому времени многими химиками, предложил уравнение зависимости константы скорости реакции (см. *Кинетика химическая*) от температуры, впоследствии записанное, как:

$$K=Ae^{-E/RT}$$

В нем K — константа скорости; A — постоянный коэффициент, характерный для каждой реакции (предэкспоненциальный множитель); R — газовая постоянная; T — температура по абсолютной шкале; E_a — величина, характерная для каждой реакции, названная Аррениусом энергией активации.

Аррениус предположил, что при столкновении реагируют не все молекулы, а лишь те из них, которые обладают необходимым количеством избыточной энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре. Она и называется энергией активации и измеряется в кДж/моль. Чем выше температура, тем большая часть молекул приобретает эту энергию и, следовательно, способность реагировать.

Чем меньше величина E_a, тем больше молекул при данной температуре могут прореагировать, а при $E_a=0$ каждое столкновение молекул будет приводить к реакции, скорость которой в этом случае была бы равна числу столкновений в единице объема за единицу времени.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ

Этерификация — реакция образования сложных *эфиров* при взаимодействии *кислот* и *спиртов*. Наиболее подробно изучена этерификация *карбоновых кислот*.

$$R-C(=O)-OH + R'OH \rightleftarrows R-C(=O)-O-R' + H_2O$$

Этерификации сопутствует обратный процесс — *гидролиз* сложных эфиров. Он состоит в том, что при взаимодействии сложного *эфира* с *водой* образуются *кислота* и *спирт*. Поэтому при получении эфиров необходимо из реакционной смеси удалять воду. В ряде случаев *химическое равновесие* можно сдвигать вправо иным способом, например, путем использования большого избытка одного из реагентов. Так, применяя большой избыток кислоты, можно заставить полностью прореагировать весь спирт, и, напротив, применяя избыток спирта, полностью использовать всю кислоту.

Реакция этерификации ускоряется при действии катализаторов — минеральных кислот, например серной.

В результате реакции взаимодействия двухосновных кислот и двухатомных спиртов — гликолей образуются высокомолекулярные сложные эфиры — полиэфиры. Таким способом, в частности, синтезируют известное полиэфирное волокно — лавсан.

$$n\,HO-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH + n\,HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} -(-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2-CH_2-O-)_n$$

ЭФИРЫ

В *органической химии* два типа веществ называют эфирами: простые эфиры содержат в молекулах группировку атомов

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

сложные эфиры — группировку

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Наиболее известный простой эфир — диэтиловый $C_2H_5-O-C_2H_5$ — был впервые получен в начале XVI в. действием серной кислоты на этиловый спирт. При этом от двух молекул спирта отнимается одна молекула воды и образуется диэтиловый эфир:

$$C_2H_5-O-H + H-O-C_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

Диэтиловый эфир — летучая подвижная бесцветная жидкость с характерным запахом, кипящая при 34,5° С. Пары эфира чрезвычайно легко воспламеняются, а с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Поэтому обращаться с ними нужно крайне осторожно. Диэтиловый эфир широко применяется в лабораторной практике как растворитель многих органических веществ, а в медицине — для наркоза и как составная часть некоторых лекарств. Так как эфир плохо растворяется в воде, его используют в лаборатории также для экстракции (извлечения) органических веществ из водных растворов и для *кристаллизации*.

Сложные эфиры образуются в результате взаимодействия *кислот* со *спиртами*:

$$CH_3-OH + HO-NO_2 \rightleftarrows$$

метиловый спирт; азотная кислота

$$CH_3-O-NO_2 + H_2O$$

метиловый эфир азотной кислоты

Реакция образования сложного эфира из спирта и кислоты является обратимой: прямая реакция называется *этерификацией*, а обратная — *гидролизом*.

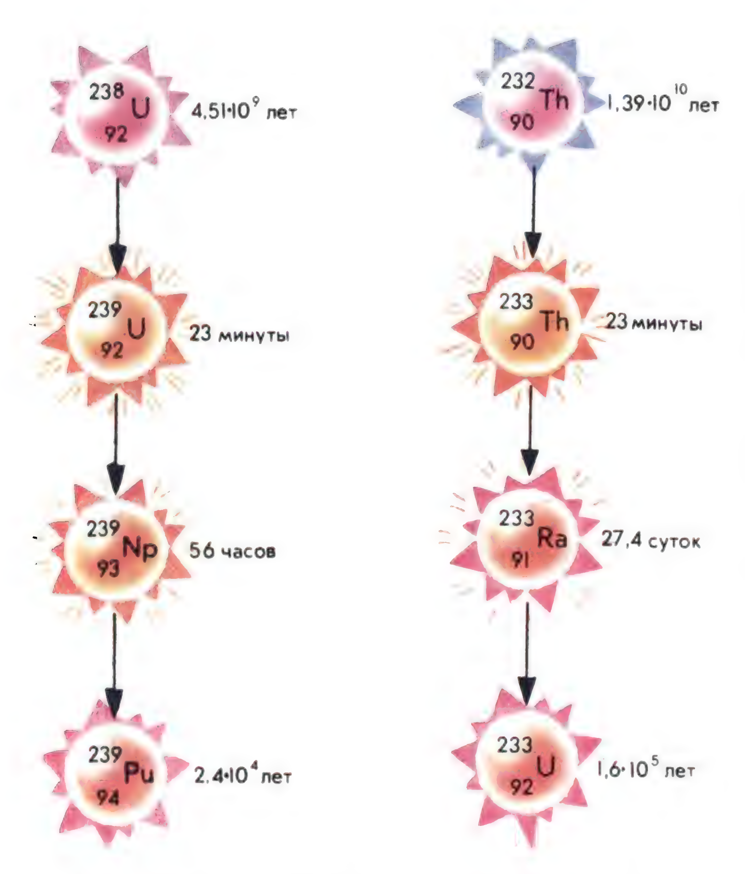
Сложные эфиры нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях. Растворы их не проводят электрического тока.

Многие сложные эфиры широко используются в пищевой промышленности и парфюмерии, в производстве пластмасс, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов, лаков и синтетических волокон и т. д.

ЯДЕРНОЕ ГОРЮЧЕЕ

Ядерное горючее — вещества, способные поддерживать цепные *ядерные реакции*; делящиеся ядра некоторых *изотопов урана* и *плутония*.

Мы знаем, что атомная (ядерная) энергия — это прежде всего очень большая энергия. Но насколько большая? При делении под действием *нейтрона* одного ядра урана-235 освобождается 200 МэВ — столько



Получение изотопов плутония-239 и урана-233

же энергии выделяется при окислении нескольких сотен миллионов атомов *углерода*. Все эти энергетические расчеты имеют смысл лишь при одном условии: в процессе деления должно образоваться такое количество свободных нейтронов, чтобы ядерная реакция могла себя поддерживать, иметь цепной характер.

Из всех атомных ядер, существующих в природе в сколько-нибудь заметных количествах, этому условию отвечают лишь ядра редкого изотопа урана — урана-235 (его доля в природной смеси изотопов урана — 0,7%, остальные 99,3% приходятся на «балластный» уран-238). В 40-х г. XX в. были созданы методы обогащения урана его легким изотопом, основанные на минимальных различиях физико-химических свойств изотопов. В энергетических *ядерных реакторах* обычно используют уран, в котором содержится 2—4% урана-235. Уран-235 — единственное первичное ядерное горючее.

Вторичное ядерное горючее — изотопы плутоний-239 и уран-233 — получают в результате ядерных реакций. Как и почему это происходит, разберем на примере плутония-239.

Под действием тепловых нейтронов, энергия которых — величина одного порядка с энергией тепловых колебаний атома (0,025 эВ), в природном уране происходят параллельно две ядерные реакции. Ядро урана-235, поглотив нейтрон, делится, дает энергию. А ядра урана-238, которого во много раз больше, способны захватывать нейтроны и превращаться при этом в уран-239. Это короткоживущие, нестабильные ядра. Всего за 23 мин (физики говорят: период полураспада 23 мин) половина образовавшихся ядер распадается, испустив по β^--частице. При этом заряд ядра увеличится на единицу, уран-239 станет нептунием-239. Но и ядра нептуния-239 распадаются с периодом полураспада 56 ч и превращаются в плутоний-239. В наши дни этот изотоп с периодом полураспада 24 000 лет — главное ядерное горючее. Именно его накапливают в ядерных реакторах, получая из урана-238.

В перспективе будет широко использоваться в атомной энергетике уран-233, получаемый по такой цепочке ядерных реакций:

$$^{232}\mathrm{Th} + {}^{0}n \rightarrow {}^{233}\mathrm{Th} \xrightarrow[23\ \text{мин}]{\beta} {}^{233}\mathrm{Pa} \xrightarrow[27{,}4\ \text{сут}]{\beta} \rightarrow$$

$$\rightarrow {}^{233}\mathrm{U} \xrightarrow[160\,000\ \text{лет}]{\alpha}$$

Выделение ядерного горючего, очистка его от «сырья» и осколочных элементов представляет собой сложнейший комплекс химических и физико-химических процессов.

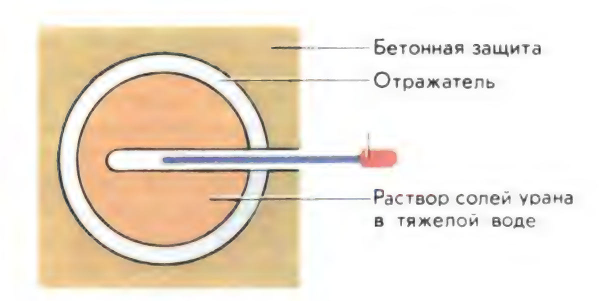
ЯДЕРНЫЕ РЕАКТОРЫ

Ядерные реакторы — сложные технические устройства, в которых происходят управляемые цепные *ядерные реакции* деления.

По конструкции реакторы подразделяют на гомогенные и гетерогенные (см. *Гомогенные и гетерогенные системы*). В первых *ядерное горючее* и вещество — замедлитель *нейтронов* представляют собой гомогенный (однородный) *раствор* или *суспензию*. В гетерогенных реакторах топливо распределено в массе твердого замедлителя, например графита. Блоки с ядерным топливом — тепловыделяющие элементы, или ТВЭЛы, обычно образуют в графитовой кладке геометрически правильный пространственный узор.

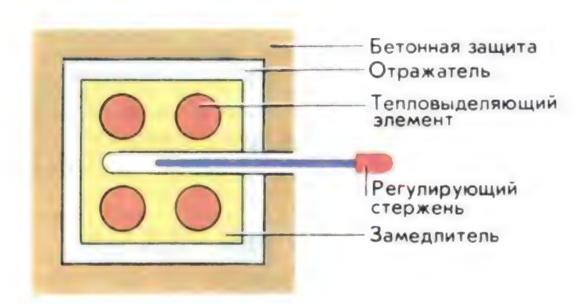
Ядерные реакторы различают также по энергии нейтронов, вызывающих основную часть делений (реакторы на тепловых или на быстрых нейтронах), и по назначению — энергетические реакторы, исследовательские реакторы, реакторы-размножители, предназначенные для получения вторичного ядерного горючего (плутония-239).

Еще в 1939 г. французский ученый Ф. Жолио-Кюри и его помощники начали строить установку, которая предшествовала нынешним реакторам гомогенного типа. Это была алюминиевая сфера, заполненная



Принципиальная схема устройства гомогенного реактора.

Принципиальная схема устройства гетерогенного реактора. Блоки с ядерным топливом — тепловыделяющие элементы, или ТВЭЛы, образуют в графитовой кладке геометрически правильный узор.



суспензией в тяжелой воде одного из соединений *урана*. Тяжелая вода «работала» в качестве замедлителя. Замедлять же быстрые нейтроны, испускаемые ядрами, нужно для того, чтобы их не захватывали неделящиеся ядра урана-238, чтобы большая часть нейтронов расходовалась на процесс деления. Самоподдерживающуюся цепную ядерную реакцию Ф. Жолио-Кюри тогда провести не удалось: не хватило урана и особенно тяжелой воды. И война помешала ему довести до конца этот опыт.

В 1942 г. в США в Чикаго была впервые осуществлена цепная ядерная реакция в гетерогенном реакторе, построенном под руководством итальянского физика Э. Ферми.

Первый в Европе и в СССР ядерный реактор — тоже уранграфитовый — был сооружен в Москве в 1946 г. под руководством советского ученого *И. В. Курчатова*.

ИГОРЬ ВАСИЛЬЕВИЧ КУРЧАТОВ (1903—1960)



Советский ученый, занимался вопросами физики атомного ядра, возглавлял работы, связанные с атомной энергетикой.

После окончания в 1923 г. физико-математического факультета Крымского университета И. В Курчатов уехал в Баку, где работал ассистентом на кафедре физики индустриального института. Затем он переехал в Ленинград и с 1925 по 1941 г. проработал в Ленинградском физико-техническом институте. Сначала Курчатов занимался исследованиями свойств сегнетовой соли, а затем — сегнетоэлектриками.

1932—1933 годы были переломными в жизни Курчатова: он перешел к изучению проблем ядерной физики. К тому времени был открыт *нейтрон* — ядерная частица, равная по массе *протону*, но не имеющая заряда. Вместе с несколькими учеными Курчатов обнаружил явление *изомерии* атомных ядер. В 1940 г. Г. Н. Флеров и К. А. Петржак в лаборатории И. В. Курчатова сделали открытие самопроизвольного деления *изотопов* урана-235. Было установлено, что *уран* может распадаться не только при бомбардировке его ядер нейтронами, но и самопроизвольно.

И. В. Курчатов был и талантливым ученым, и замечательным организатором науки. С 1940 г. он возглавил работы по овладению атомной энергией, привлек к этому важному делу крупнейших специалистов. Несмотря на трудности военного времени уже в 1944 г. в Москве было осуществлено строительство ускорителя элементарных частиц.

Значительным вкладом И. В. Курчатова в атомную энергетику был его вывод о возможности *цепной реакции* в ураново-графитовой системе. Он предложил использовать в атомном реакторе в качестве топлива природный уран, а в качестве замедлителя — графит. Были разработаны также установки для определения сечения захвата и регистрации медленных нейтронов.

В 1946 г. в нашей стране был пущен первый в Европе атомный реактор, использовавшийся для накопления плутония-239, что дало возможность более полно изучить химию *плутония*.

С первых шагов атомной энергетики в СССР партия и правительство большое значение придавали тому, чтобы поставить атом на службу мирному созидательному труду. Первая советская атомная электростанция (АЭС) в городе Обнинске (Калужская область) была построена и пущена в 1954 г. при непосредственном участии И. В. Курчатова.

За свой выдающийся вклад в развитие науки академик И. В. Курчатов был трижды удостоен высокого звания Героя Социалистического Труда, званий лауреата Ленинской и Государственных премий.

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Процессы искусственного превращения атомных ядер, протекающие при бомбардировке более тяжелых ядер, входящих в состав мишени, пучками элементарных частиц или более легких ядер.

Первая ядерная реакция была осуществлена в 1919 г. Э. Резерфордом. Он бомбардировал *азот* α-частицами, образующимися при распаде естественных *радиоактивных элементов*. В итоге, как было доказано в 1925 г. учеником Резерфорда — П. Блэкеттом, из ядер азота выбивались *протоны*, а сами ядра азота превращались в ядра *кислорода*.

В приведенной реакции участвовали, таким образом, четыре частицы: ядро азота $^{14}_{7}N$, бомбардирующая α-частица ($^{4}_{2}He$), ядро кислорода $^{17}_{8}O$ и протон p($^{1}_{1}H$). Уравнение этой реакции можно записать так, как обычно записываются уравнения бимолекулярных реакций в химии:

$$(A+x\rightarrow B+y):{}^{14}_{7}N+{}^{4}_{2}He\rightarrow{}^{17}_{8}O+{}^{1}_{1}H$$

В 1935 г. немецкий физик Г. Боте предложил сокращенную запись: $A(x, y)B$. В соответствии с ней реакция Резерфорда может быть изображена так:

$$^{14}_{7}N(\alpha, p)^{17}_{8}O.$$

С течением времени арсенал бомбардирующих частиц существенно расширился. Сначала на вооружение физиков поступил *нейтрон*, затем — *протон* (p) и дейтрон (d) — ядро дейтерия (*изотопа водорода*).

Важнейшую роль в осуществлении ядерных реакций сыграли ускорители заряженных частиц. Они позволяют получать пучки частиц с очень высокой энергией (несравненно большей, чем у α-частиц естественного происхождения). Это помогло провести множество разнообразных ядерных реакций. Совершенствование ускорительной техники позволило в конце 50-х гг. начать использование в качестве бомбардирующих частиц ускоренные тяжелые ионы многих химических элементов периодической системы (B, C, N, O, Ne, Ar). Хотя эти элементы и не относятся к тяжелым, тяжелыми ионами в ядерной физике считаются ионы и ядра всех элементов, кроме *водорода* и гелия. В реакциях с тяжелыми ионами были впервые получены *трансурановые элементы*, начиная со 102-го, а также многие *изотопы* предыдущих трансурановых элементов.

Как выяснилось, не все ядерные реакции протекают по типу $A(x, y)B$. Так, иногда, наряду с образованием нового ядра, вылетает несколько одинаковых или различных частиц, т. е. y имеет различную природу. Например, при делении ядер вылетает несколько нейтронов и образуется два различных продукта B. Поэтому была предложена более сложная запись ядерной реакции:

$$[Z, A]\,(x, y)\,[Z+(Z_x-Z_y),\ A+(A_x-A_y)].$$

В этой записи разобраться просто. $[Z, A]$ — это бомбардируемое ядро с зарядом Z и массовым числом A; x — бомбардирующая частица (или ускоренный ион); y — вылетающая частица (или частицы); Z_x и Z_y — заряды частиц x и y, а A_x и A_y — их массовые числа.

Ядерные реакции играют огромную роль в астрофизике: все химические элементы образовались в результате сложнейшего комплекса ядерных реакций, протекающих в звездах. Но и на Земле от этих реакций зависит многое: ядерные реакции деления *урана* и *плутония* под действием нейтронов — основа атомной энергетики.

Комплексная программа химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года. — М.: Политиздат, 1985. — 32 с
Семенов И. Н., Максимов А. С., Макареня А. А. Химия и научно-технический прогресс: Кн для учащихся 9—10 кл. — М.: Просвещение, 1988. — 176 с : ил.
Легасов В. А. Проблемы развития химии: прорыв в будущее — М.: Знание, 1987. — 32 с.: ил — (Новое в жизни, науке, технике)
Химия и современность: Пособие для учителя / Под ред Ю. Д. Третьякова. — М.: Просвещение, 1985. — 224 с — (Б-ка учителя химии).
Поллер З. Химия на пути в третье тысячелетие: Пер. с нем. — М.: Мир, 1982. — 400 с.
Свиридов В. В. Химия сегодня и завтра — Минск: Университетское, 1987. — 128 с.
Браун Т Л., Лемей Г. Ю. Химия — в центре наук: В 2 ч.: Пер. с нем. — М.: Мир, 1988.
Ч. 1. 536 с : ил.
Ч. 2. 520 с.: ил.
Соловьев Ю. И., Курашов В. И. Химия на перекрестке наук· Исторический процесс развития взаимодействия естественнонаучных знаний. — М.: Наука, 1989. — 192 с. — (История науки и техники).
Охлобыстин О. Ю. Жизнь и смерть химических идей. — М.: Наука, 1989. — 172 с. — (История науки и техники).
Рэмсден Э. Н. Начала современной химии: Пер. с англ — Л.: Химия, 1989. — 784 с.
Кузнецов В. И. Общая химия: Тенденции развития — М.: Высш. шк., 1989 — 288 с.
Крестов Г. А., Березин Б. Д. Основные понятия современной химии. — 2-е изд , испр. — Л.: Химия, 1988. — 104 с · ил. — (Вопр. соврем. химии)
Бусев А. И., Ефимов И. П. Определения, понятия, термины в химии: Пособие для учащихся — 3-е изд. — М.: Просвещение, 1981. — 192 с
Колтун М. М. Мир химии: М.: Дет. лит., 1988 — 304 с : ил.

История химии

Азимов А. Краткая история химии: Развитие идей и представлений в химии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 184 с.: ил.
Соловьев Ю. И. История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в.: Кн. для учителя. — 2-е изд. — М.: Просвещение, 1983.
Соловьев Ю. И , Трифонов Д. Н., Шамин А. Н. История химии: Развитие основных направлений соврем. химии: Кн. для учителя. — 2-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1984. — 336 с.: ил.
Штрубе В. Пути развития химии: В 2 т. — М.: Мир, 1984.
Т. 1 От первобытных времен до промышленной революции XVII в.: Пер с нем В А Крицмана / Под ред. Д. Н. Трифонова — 240 с ил
Т. 2. От начала промышленной революции до первой четверти XX в.: Пер. с нем А. Ш. Гладкой / Под ред. В. А. Крицмана. — 280 с.: ил.
Соловьев Ю. И. История химии в России: Науч. центры и осн. направления исслед. / Под ред С. А. Погодина. — М.· Наука, 1985. — 416 с : ил.
Рабинович В. Л. Образ мира в зеркале алхимии: От стихий и атомов древних до элементов Бойля. — М.: Энергоиздат, 1981 — 152 с.· ил
Гофман К. Можно ли сделать золото? Мошенники, обманщики и ученые в истории хим. элементов: Пер. с нем. — 2-е изд. — Л.: Химия, 1987. — 232 с.: ил

Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Петрянов И. В., Трифонов Д. Н. Великий закон — М.: Педагогика, 1984. — 128 с : ил. - (Б-чка Дет. энциклопедии «Ученые — школьнику»).
О периодическом законе химических элементов.
Агафошин Н. П. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева: Пособие для учащихся. — 2-е изд.: М.: Просвещение, 1982. — 192 с.: ил.
Химия и периодическая таблица / Ред. К. Сайто: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — 320 с.: ил.
Дикерсон Р., Грей Г, Хейт Д. Основные законы химии: В 3 т.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982.
Т 1. 652 с.: ил
Т. 2. 620 с.: ил.
Николаев А. Л. Первые в рядах элементов: Элементы I группы периодической системы Д. И. Менделеева: Кн для учащихся. — М.: Просвещение, 1988. — 128 с.: ил.
Пурмаль А. П., Цирельников В. И. Рожденные электричеством Элементы II группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева: Кн. для учащихся. — М . Просвещение, 1983. — 144 с · ил.
Комкова Е. Г. Группа химических астероидов: Элементы III группы периодической системы Д И. Менделеева: Кн. для учащихся. — М.: Просвещение, 1984. — 176 с.: ил.
Вишневский Л. Д. Под знаком углерода: Элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева: Кн. для учащихся. 2-е изд., доп. — М.: Просвещение, 1983. - 176 с.: ил.

Отдельные химические элементы

Популярная библиотека химических элементов: В 2 кн. / Сост. В. В. Станцо, М. Б. Черненко. — 3-е изд., испр и доп М . Наука, 1983.
Кн. 1. 576 с.: ил.
Кн 2. 572 с : ил.
Рич. В. В поисках элементов. — М : Химия, 1985 - 168 с
О поисках химических элементов, о конкретных обстоятельствах открытия каждого элемента.
Рич В. Охота за элементами. — М.: Химия, 1982. — 168 с · ил
Об истории открытия химических элементов.
Казаков Б. И. Металл из Атлантиды. — М.· Металлугия, 1984. — 128 с.: ил.
Об истории открытия и сферах применения цинка.
Энгельс З., Новак А. По следам элементов: Пер. с нем. - М : Металлургия, 1983. — 324 с.: ил. — (Библ. сер.).
Об истории открытия химических элементов.
Азимов А. Мир азота: Пер. с англ. — М.: Химия, 1981 — 158 с. ил. — (Науч.-попул. лит.).
Жаворонков Н. М., Донцов В. В. Три проблемы элемента № 13 — М.: Сов. Россия, 1988. — 80 с. — (Наука — народу).
Максимов М. М. Очерк о серебре. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1981. — 208 с.: ил.
Лебедев Ю. А. Второе дыхание марафонца: (О свинце) — М · Металлургия, 1984. — 120 с.: ил.
Николаев Г. И. Металл века: (О титане). — 3-е изд., перераб и доп. — М.: Металлургия, 1987. — 166 с : ил
Венецкий С. И. О редких и рассеянных: Рассказы о металлах - 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1987 — 238 с : ил.
О свойствах и применении важнейших редких и рассеянных металлов.

Строение вещества

Пурмаль А. П., Слободецкая Е. М., Травин С. О. Как превращаются вещества. — М.: Наука, 1984 — 176 с · — (Б-чка «Квант»).
Астафуров В. И., Бусев А. И. Строение вещества: Кн для учащихся. — 2-е изд., перераб — М., Просвещение, 1983 — 160 с · ил.
Крицман В. А., Розен Б. Я., Дмитриев И. С. К тайнам строения вещества — Минск: Вышэйш. шк., 1984. — 189 с.: ил — (Мир занимат. науки).
Дмитриев И. С., Семенов С. Г. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее: Развитие электрон. представлений о природе хим. связи. — М.: Атомиздат, 1980. — 160 с.: ил.
Дмитриев И. С. Электрон глазами химика: Очерки о соврем. квантовой химии. — 2-е изд., испр. — Л.. Химия, 1986. 224 с.· ил. — (Вопросы соврем. химии).
Лазаров Д. Электрон и химические процессы. Пер. с болг — Л.. Химия, 1987. — 128 с.: ил. — (Науч.-попул. б-ка школьника).
Дмитриев И. С. Молекула без химических связей: Очерки о хим. топологии. — Л.: Химия, 1980. — 160 с — (Вопросы соврем. химии).
Кузнецов М. А., Мильман Б. Л., Шевченко С. М Облик молекулы: Очерк соврем. стереохимии. — Л.: Химия, 1989 — 128 с. — (Вопросы соврем. химии).
Салем Л. Чудесная молекула: Пер. с англ. / Предисл. и ред. Э. П. Серебрякова. — 2-е изд. — М.: Мир, 1985. — 88 с.: ил.

О достижениях теоретической химии

Давыдова С. Л. Удивительные макроциклы. — Л.: Химия, 1989.— 70 с. — (Вопросы соврем. химии).
Петрянов И. В. Самое необыкновенное вещество в мире — 2-е изд. — М.: Педагогика, 1981. — 96 с : ил. — (Б-чка Дет. энциклопедии «Ученые — школьнику»).
Синюков В. В. Вода известная и неизвестная. — М.: Знание, 1987. — 176 с.: ил.
Хантов В. С. Всё о газе. — М.: Знание, 1980. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике).

Химические реакции

Хомченко Г. П., Севастьянова К. И. Окислительно-восстановительные реакции: Кн. для внекл. чтения уч-ся 8—10 кл. сред. шк. — 3-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1989. — 140 с.: ил. — (Мир знаний).
Заиков Г. Е., Крицман В. А. Химическая кинетика: Становление и развитие. — М.: Знание, 1980. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике).
Фарадей М. История свечи: Науч.-худож. лит.: Пер. с англ. — М.: Дет. лит., 1982. — 128 с.: ил.
Лекции, прочитанные великим английским ученым, о единстве и взаимосвязи явлений природы.

Неорганическая химия

Конарев Б. Н. Любознательным о химии: Неорганич химия. — 2-е изд., перераб. — М.: Химия, 1984. — 220 с.: ил. — (Науч.-попул. лит.) — (Библ. сер.).
Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганич. химии. — М.: Химия, 1987.— 320 с.: ил.
Хьюи Дж. Неорганическая химия: Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. / Под общ. ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина. — М.: Химия, 1987. — 696 с.: ил.
Рысс В. Л., Коробейникова Л. А. Проверь свои знания по неорганической химии: Пособие для учащихся — М : Просвещение, 1986. — 96 с.

Органическая химия

Кудесники в мире органики: Сборник / Ред. Л. Н. Жукова. — М.: Знание, 1984. — 48 с: ил. — (Новая профессия).
Бочков А. Ф., Смит В. А. Органический синтез: Цели, методы, тактика, стратегия. — М.: Наука, 1987. — 176 с.
Вольфсон С. А. От колбы до реактора. — М.: Химия, 1982 — 224 с.: ил. — (Науч.-попул. лит.).
Копылов В. В. В мире полимеров. — М.: Знание, 1983. — 176 с · ил. — (Нар. ун-т).
Шульпин Г. Б. Эта увлекательная химия. — М.: Химия, 1984. — 184 с : ил.
Об органической химии.
Афанасьев В. А., Заиков Г. Е. Углеводы — сырье, энергия, пища, жизнь. — М.: Знание, 1981. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике).

Аналитическая и коллоидная химия. Химия и физика

Сабадвари Ф ; Робинсон А. История аналитической химии: Пер с англ. / Под ред. и с предисл. А Н. Шамина — М.: Мир, 1984. — 304 с.: ил.
Зимон А. Д. Мир частиц: Коллоидная химия для всех / Отв. ред. Ф. Д. Овчаренко. — М.: Наука, 1988. — 192 с.: ил. — (Наука и техн прогресс).
Багоцкий В. С. Основы электрохимии. — М.: Химия, 1988. — 400 с.
Борнацкий И. И. Основы физической химии: Для металлург. техникумов. — 4-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1989. — 320 с.
Вигдергауз М. С. Цветопись. — М.: Химия, 1980. — 96 с.: ил. — (Науч.-попул. лит.).
Несмеянов А. Н. Прошлое и настоящее радиохимии. — Л.: Химия, 1985. — 168 с.· ил — (Науч.-попул. б-ка школьника)
Фиалков Ю. Я. Свет невидимого. — М : Дет. лит., 1984. — 112 с.· ил.
Об открытии радиоактивности.

Биохимия. Геохимия. Химия и медицина

Заиков Г. Е. Роль химии в производстве продуктов питания — М.. Знание, 1986. — 48 с. — (Новое в жизни, науке, технике).
Эмануэль Н. М , Заиков Г. Е. Химия и пища. — М : Наука, 1986. — 173 с. — (Наука и техн прогресс).
Чирков Ю. Г. Фотосинтез: два века спустя — М.: Знание, 1981 — 192 с.: ил. — (Жизнь замечат. идей).
Сударкина А. А., Ефсеева И. И., Орлова А. Н. Химия в сельском хозяйстве: Основы агрохимии: Учеб. пособие по фак. курсу для учащихся 10-х кл. — 3-е изд., испр. — М.: Просвещение, 1981. — 144 с.
Мельников Н. Н. Пестициды: Химия, технология и применение.— М.: Химия, 1987 — 712 с.
Платэ Н. А., Либкин О. М. Макромолекулы в новых ролях. — М . Сов Россия, 1984. — 96 с. — (Наука — народу).
О создании полимеров для медицины и биотехнологии
Макаров К. А. Химия и медицина: Кн. для внекл. чтения IX—X кл. — М.: Просвещение, 1981. — 144 с.: ил. — (Мир знаний).
Добровольский В. В. Химия земли: Пособие для учащихся — М.: Просвещение, 1980. — 176 с.

Химическое сырье

Табер А. М. Нефть — прошлое, настоящее, будущее: Кн. для внекл. чтения учащихся 9-х кл. — М.: Просвещение, 1987. — 128 с. — (Мир знаний).
Яковлев В. С Хранение нефтепродуктов: Проблемы защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1987. — 152 с.
Станцо В. В. Обыкновенное вещество. — М.: Химия, 1981. — 192 с.: ил. — (Науч.-попул. лит.).
О различных свойствах и областях применения металлов, нефти, угля, воды.

Химическая промышленность

Эпштейн Д. А. Химия в промышленности: Учеб. пособие по фак. курсу для учащихся 9—10 кл. — 3-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1983. — 192 с.
Жаворонков Н. М. Химия, технология и научно-технический прогресс. — М.: Знание, 1982. — 64 с.
Ягодин Г. А., Раков Э. Г., Третьякова Л. Г. Химия и химическая технология в решении глобальных проблем. — М.: Химия, 1982. — 176 с.
Кузнецов В. И., Зайцева З. А. Химия и химическая технология: Эволюция взаимосвязей. — М.: Наука, 1984. — 296 с : ил.
Кренцель Б. А. Будущее нефтехимии. — М.: Знание, 1985. — 48 с. — (Новое в жизни, науке, технике).

Химия — народному хозяйству

Седельников В. П. Заботливая помощница. — Киев. Рад. шк , 1987. — 166 с.: ил.
О роли химии в человеческой деятельности.
Жаворонков Н. М. Создано человеком. — М.: Мол. гвардия, 1987. — 256 с. — (Эврика).
Юдин А. М., Сучков В. Н, Коростелин Ю. А. Химия для вас — 4-е изд. — М.: Химия, 1988. — 192 с.
Юдин А. М Химия в нашем доме М.: Химия, 1989. — 272 с
Разноликие пластмассы: Сборник / Ред. Л Н. Жукова. — М.: Знание, 1985. — 48 с.: ил.
Творцы ароматов и красоты / Ред. Л. Н. Жукова. — М.: Знание, 1986 — 48 с : ил. — (Твоя профессия).
Богданов В. В. Удивительный мир резины. — М.· Знание, 1989 — 192 с.
Духовской Е. А., Клейман А. М. Резина в век полимеров. — М.: Знание, 1981. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике)
Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Алмазы делают химики. — М. Педагогика, 1980. — 128 с.: ил. — (Б-чка Дет. энциклопедии «Ученые — школьнику»).
Красновский А. Стекло — материал будущего. — М.: Знание, 1980. — 60 с — (Новое в жизни, науке, технике).
Чеботаревский В. В. Лаки и краски — что это такое? — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1983. — 184 с.: ил.
Манджини А. Цвет и красители: Пер. с итал. — М.: Знание, 1983. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике).
Войтович В. А. Краски для дома. — М.: Химия, 1987. — 144 с
Соломон З Г Волокна из нефти и газа: Кн. для внекл. чтения VIII—X кл. — М.: Просвещение, 1981. — 96 с.. ил. — (Мир знаний).
Шпаковская Т. Л., Петров А. В. Маленькие секреты большой стирки. — М.: Химия, 1988.

О моющих средствах.
Химия для вас Лаки и краски в вашем доме: Справ. изд. / В. Б. Манеров и др — М : Химия, 1988 — 96 с.: ил.
Войцеховская А Л., Вольфензен И И Химия для вас. Косметика сегодня: Справ. изд — М.: Химия, 1988. — 96 с.: ил.

Занимательная химия

Орлик Ю. Г Химический калейдоскоп: Кн. для учащихся — 2-е изд., перераб. и доп. — Минск. Нар асвета, 1988 — 112 с.: ил.
Несмеянов А Н., Беликов В. М. Пища будущего. — М.: Педагогика, 1985. — 128 с : ил — (Б-чка Дет. энциклопедии «Ученые — школьнику»).
Гроссе Ж , Вайсмантель Х. Химия для любознательных: Основы химии и занимат опыты: Пер с нем. — 3-е изд., стер — Л.: Химия, 1987. — 344 с.· ил.
Леенсон И. А. Чет или нечет? Занимат. очерки по химии. — М.· Химия, 1988 — 174 с.: ил. — (Науч.-попул. б-ка школьника).
Ольгин О. Опыты без взрывов. — 2-е изд., перераб. — М.: Химия, 1986. — 192 с : ил. — (Науч.-попул. б-ка школьника).
О школьных химических экспериментах.
Ольгин О. М. Чудеса на выбор, или Химия опыта для новичков: Для сред возраста. — М.: Дет. лит., 1986. — 128 с.: ил — (Знай и умей)

Задачи и учебные пособия по химии

Магдесиева Н. Н., Кузьменко Н. Е. Учись решать задачи по химии: Кн. для учащихся. — М.: Просвещение, 1986. — 160 с.: ил.
Шульнин Г. Б. Химия для всех: Осн. понятия и простейшие опыты. — М.: Знание, 1987. — 144 с
Зоммер К. Аккумулятор знаний по химии: Пер. с нем. — 2-е изд.— М.: Мир, 1984 — 295 с.
Сорокин В. В., Злотников Э. Г. Как ты знаешь химию? — Л.: Химия, 1987. — 256 с.: ил. — (Науч.-попул. б-ка школьника).
Вивюрский В. Я Учись приобретать и применять знания по химии: Книга для учащихся — М.: Просвещение, 1987. — 96 с.
О самостоятельной работе учащихся.
Макареня А. А. Повторим химию: Для поступающих в вузы. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1989. — 272 с.
Романенко В. Н., Орлов А. Г., Никитин Г. В. Книга для начинающего исследователя-химика. — Л.: Химия, 1987. — 280 с.: ил
Хомченко Г. П., Хомченко И Г. Задачи по химии: Для поступающих в вузы. — М : Высш шк., 1988. — 240 с.: ил.
500 задач по химии: Пособие для учащихся / А. С. Гудкова и др. — 2-е изд , перераб — М : Просвещение, 1981. — 160 с.
Тыльдсепп А. А , Корк В. А. Мы изучаем химию: Кн. для учащихся. 7—8 кл. сред шк. — М.: Просвещение, 1988. — 96 с.: ил.
О самостоятельной работе учащихся.

Справочные издания. Словари

Энциклопедический словарь юного химика / Сост. В. А. Крицман, В. В Станцо — М.: Педагогика, 1982 — 368 с.: ил.
Химическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М . Советская энциклопедия, 1988.
Т 1 624 с
Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М.: Сов. энциклопедия, 1988. — 792 с.
Толковый словарь по химии и химической технологии: Осн термины. Ок. 5500 терминов / Под ред. Ю. А. Лебедева. — М.: Рус. яз., 1987. — 526 с.
Годмен А. Иллюстрированный химический словарь: Пер с англ. — М.: Мир. 1988. — 272 с.: ил.
Химия: Справ. материалы: Учеб. пособие для учащихся / А. Д. Третьяков, В. И. Дайнеко, И. В. Казимирчик и др. — М · Просвещение, 1984. — 240 с.: ил.
Химия. Общая химия. Неорганическая химия. Органическая химия. Химическое производство: Справ. материалы. Учеб. пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1984. — 240 с.: ил.

Выдающиеся ученые-химики

Манолов К. Великие химики: В 2 т.: Пер. с болг. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Мир, 1985 — 1986.
Т. 1. 1985. 468 с.
Т. 2. 1986. 436 с.
Биографии великих химиков: Пер. с нем. / Ред. К. Хайнич. — М.: Мир. 1981. — 388 с.: ил.
Волков В. А., Вонский Е. В., Кузнецова Г. И. Химики: Биогр. справ. — Киев: Наук. думка, 1984. — 736 с.: ил.
Крицман В. А. Роберт Бойль, Джон Дальтон, Амедео Авогадро: Создатели атомно-молекул. учения в химии. Пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1976. — 144 с.: ил. — (Люди науки).
Карпеев Э. П. Михаил Васильевич Ломоносов. Кн. для учащихся. — М.: Просвещение, 1987. — 96 с.
Ишлинский А. Ю., Павлова Г. Е. М. В. Ломоносов — великий русский ученый. — М.: Педагогика, 1980. — 128 с.: ил. — (Б-чка Дет. энциклопедии «Ученые — школьнику»).
Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус: Жизнь и деятельность. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Наука, 1980. — 320 с.: ил.
Красногоров В. Юстус Либих. — М.: Знание, 1980. — 144 с. — (Творцы науки и техники).
Полищук В. Р. Чувство вещества: О Н. Н. Зинине. — М.: Знание, 1981. — 160 с. — (Творцы науки и техники).
Полищук В. Р. Бутлеровский рецепт. — М.: Сов. Россия, 1984.— 288 с.: ил. — (Российские города науки. Казань).
Об истории развития химической науки в Казани.

Макареня А. А., Рысев Ю. В. Д. И. Менделеев: Кн. для учащихся 8—9 кл. сред. шк. — 3-е изд , перераб. — М.: Просвещение, 1988. — 128 с.: ил. — (Люди науки).
Петрянов И. В., Рич В. И. Для жатвы народной: Док. повесть. — М.: Сов. Россия, 1988. — 272 с.: ил.
Научно-художественная книга о жизни и деятельности Д. И Менделеева.
Полищук В. Р. Теорема Каблукова. — М.: Знание, 1983. — 176 с.: ил. — (Творцы науки и техники).
О творчестве русского химика И. А. Каблукова, внесшего значительный вклад в физическую и органическую химию
Кузнецов В. И. Выдающийся советский физико-химик Н. С. Курнаков. — М.: Знание, 1982. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике).
Соловьев Ю. И. Николай Семенович Курнаков (1860—1941). М.: Наука, 1986. — 272 с.: ил. — (Науч.-биогр. сер.)
Андрусев М. М., Табер А. М. Н. Д. Зелинский: Кн. для учащихся. — М.: Просвещение, 1984. — 80 с. — (Люди науки)

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

В алфавитный указатель включены названия всех статей словаря, выделенные жирным шрифтом, а также основные понятия и имена, встречающиеся в тексте Они сопровождаются ссылками на соответствующие страницы книги.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ат— атмосфера
В — вольт
вв. — века
Вт — ватт
г.— год
г — грамм
ГПа — гигапаскаль
(1ГПа$=10^9$ паскалей)
г/см^3 — грамм на кубический сантиметр
Дж — Джоуль
до н. э. — до нашей эры
др.— другие
и т. д.— и так далее
и т. п.— и тому подобное
кал — калория
кВт — киловатт
ккал — килокалория
кг — килограмм
Кл — кулон
км — километр
Л.— Ленинград
(в библиографическом указателе)
л — литр
М.— Москва
(в библиографическом указателе)
м — метр
м^2 — квадратный метр
м^3 — кубический метр
мин — минута
млн.— миллион
млрд.— миллиард
МПа — мегапаскаль
(1 МПа$=10^6$ паскалей)
м/с — метр в секунду
м/с^2 — метр на секунду в квадрате
мкм — микрометр
МэВ — мегаэлектронвольт
нм — нанометр (1 нм$=10^{-9}$ м)
Па — паскаль
рис.— рисунок
с — секунда
см — сантиметр
см.— смотри
см^2 — квадратный сантиметр
см^3 — кубический сантиметр
ст.— статья
сут — сутки
т — тонна
т. е.— то есть
тыс.— тысяча
ч — час
эВ — электронвольт
ЭВМ — электронные вычислительные машины
ЭДС — электродвижущая сила
°С — градус Цельсия
К — кельвин

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА

Составители
ВИКТОР АБРАМОВИЧ КРИЦМАН
ВЛАДИМИР ВИТАЛЬЕВИЧ СТАНЦО

Заведующий редакцией
ЧУБА А. А.

Специальный и контрольный редактор
ТРИФОНОВ Д. Н.

Художественный редактор
ХРАМОВ В. П.

Младший художественный редактор
СОРОКА Т. П.

Технический редактор
ИВАНОВА Т. Г.

Корректоры
АНТОНОВА В. С.
РЕЙБЕКЕЛЬ В. Н.

Авторы статей:
АСТАФУРОВ В. И.
БАЛЕЗИН С. А.
БЫКОВ Г. В.
ВОЛЬФСОН С. А.
ГЕЛЬМАН З. Е.
ГЛЕБОВА Т. В.
ДМИТРИЕВ И. С.
ЗЕЛЕНЕЦКИЙ А. Н.
ЗОЛОТОВ Ю. А.
ИОНЧЕНКОВА И. В.
КОПЫЛОВ В. В.
КРИЦМАН В. А.
КУЛИКОВА Е. В.
КУРАПОВА Е. С.
ЛИБКИН О. М.
ЛУЧИНСКИЙ Г. Н.
МИНЕЕВ Д. А.
НИКОЛАЕВ Л. А.
НИФАНТЬЕВ Э. Е.
ПЕЧЕРСКАЯ Ю. Г.
ПОЛИЩУК В. Р.
ПОТАПОВ В. М.
ПРОКОФЬЕВ М. А.
РАФИКОВ С. Р.
РОТИНА Е. С.
САЛОП М. Д.
СМОЛЕГОВСКИЙ А. М.
СТАНЦО В. В.
ТРИФОНОВ Д. Н.
ФИГУРОВСКИЙ Н. А.
ХОМЧЕНКО И. Г.
ХОМЧЕНКО Г. П.
ШАМИН А. Н.
ШВАЧКИН Ю. П.
ДЕМИНА Т. Я.
ДОБРОХОТОВА-МАЙКОВА Н. А.
ДОБРОХОТОВА-МАЙКОВА Т. А.
ЕФИМЕНКО П. И.
ЖУРАВЛЕВА Т. А.
МАРТЫНЕНКО Ю. Н.
НАСЫРОВ Л. Х.
РАДАЕВ В. Д.
СИДОРОВА Г. М.
СОРОКА Т. П.

Принципиальный макет издания художника
ЮЛИКОВА А. М.

Оформление издания художника
КОМАРОВА В. С.

Макет издания художника
ЧИЖИКОВА Г. В.

Иллюстрации выполнили художники:
БИГМУХАМЕДОВА Р. Г.
БУХАРЕВ В. П.
ВАЛИТ Б. А.
ВАРГИН В. П.
ГОМОН Б. А.

Фотоиллюстрации выполнили:
БРЕЛЬ В. И.
ВЕТРОВ С. А.
КОНСТАНТИНОВ Н. Г.
ПОПКОВ В. Ф.
ПРИХОДЬКО И. И.
СТАРОСТИН П. С.

Использованы материалы фотохроники ТАСС

ИБ № 1536

Сдано в набор 29.05.89. Подписано в печать 19.03.90. Формат 84×108¹/₁₆. Бумага офс. № 1. Печать офсетная. Гарнитура литературная Усл. печ. л. 33,6+0,42 вкл. Уч.-изд. л. 40,30. Усл. кр.-отт. 137,76. Тираж 300 000 экз. (1-й завод 1—150 000 экз.) Цена 4 руб. В суперобложке 4 р. 30 к. (в т. ч. 60 коп. надбавка для Детского фонда). Заказ 406.

Издательство «Педагогика» Академии педагогических наук СССР и Государственного комитета СССР по печати. 107847, Москва, Лефортовский пер., 8.

Редакция энциклопедических словарей и справочников для детей и юношества 107847, Москва, Лефортовский пер., 8

Набрано в ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» Государственного комитета СССР по печати. 113054, Москва, Валовая, 28

Отпечатано на ордена Трудового Красного Знамени Калининском полиграфическом комбинате Государственного комитета СССР по печати. 170024, Калинин, проспект Ленина, 5

4 р.30 к.

4 р. 30 к.

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА



ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА